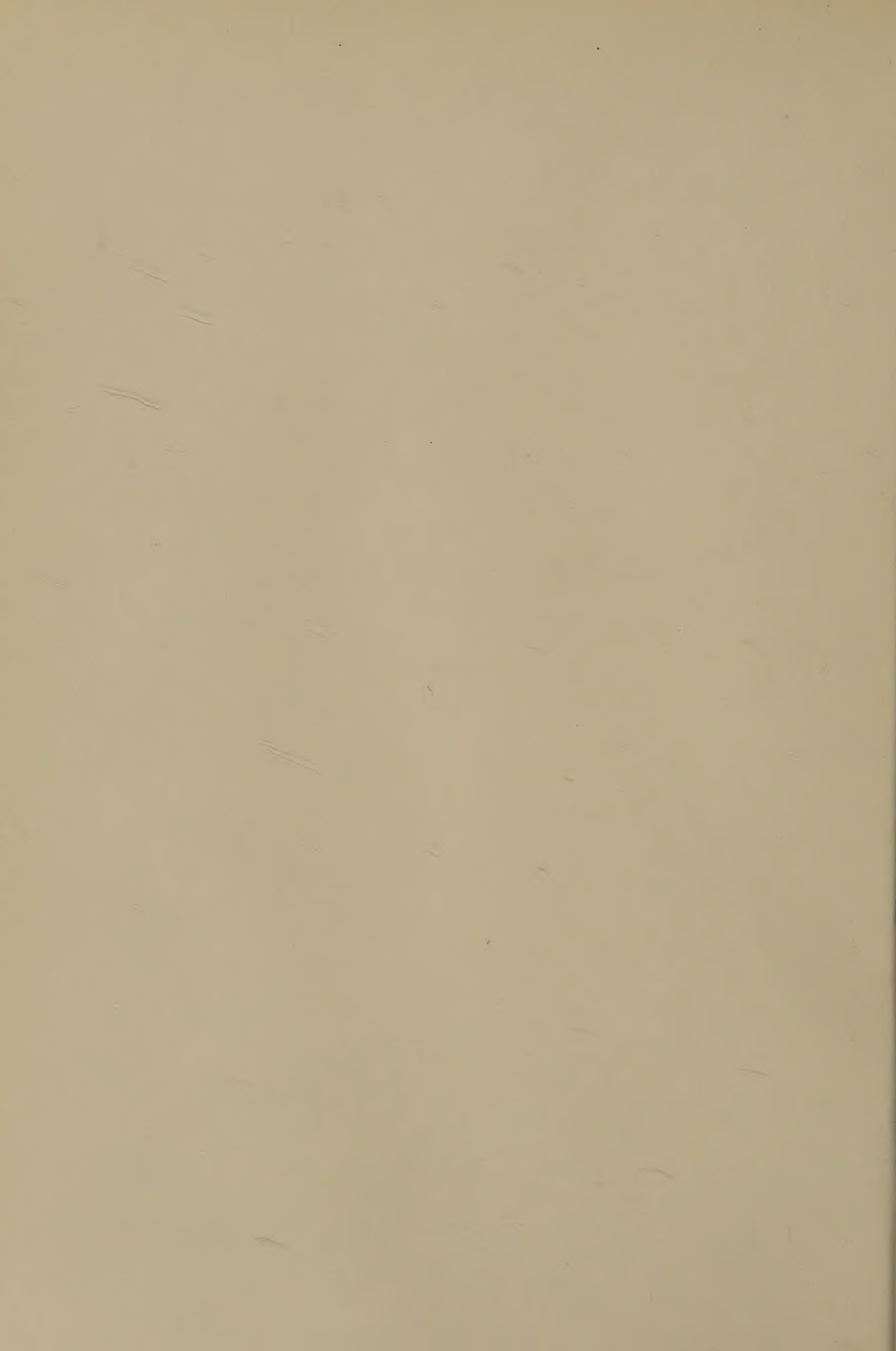


Ein Beitrag zur Struktur von konzentrierten Elektrolytlösungen in Methanol

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Ernst Müller
aus Düsseldorf

Frankfurt am Main 1964



Ein Beitrag zur Struktur von konzentrierten Elektrolytlösungen in Methanol

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Ernst Müller
aus Düsseldorf

Frankfurt am Main 1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Prof.Dr.W.Franz

Erster Berichterstatter: Prof.Dr.H.Hartmann

Zweiter Berichterstatter: Prof.Dr.H.Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 13./14.7.64

Herrn Prof.Dr.H.Hartmann danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für zahlreiche anregende Diskussionen und dafür, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit unter sehr günstigen Arbeitsbedingungen ermöglicht hat. Zu besonderem Dank bin ich verpflichtet der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Ueberlassung des Ultrarotspektrometers und durch Gewährung weiterer Sach- und Personalmittel die vorliegende Arbeit entscheidend gefördert hat.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	7
II Das Ultrarotspektrometer	8
III Die Küvette	9
IV Herstellung und Reinigung der Substanzen, Präparation der Lösungen	13
V Meßergebnisse bei den Alkali- und Erdalkalihalogenuid- lösungen, OH-Valenzgrundschwingung	16
VI Die Absorptionsbande der ersten OH-Valenzoberschwin- gung	19
VII Die Ergebnisse bei den Perchloratlösungen und ihre Deutung hinsichtlich der Struktur dieser Lösungen	23
VIII Die isolierte Bande der Solvatstruktur bei den Halo- genidlösungen, OH-Valenzgrundschwingung	31
IX Zur Struktur der konzentrierten Alkali- und Erdalkali- halogenidlösungen in Methanol, Teil I	41
X Elektrostatische Theorie für die Wellenzahlverschie- bung der OH-Valenzschwingung unter dem Einfluß benachbarter Ionen, Teil I	42
XI Die potentielle Energie für die OH-Valenzschwingung im gasförmigen CH_3OH	49
XII Die Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten α und β	53
XIII Elektrostatische Theorie für die Wellenzahlverschie- bung der OH-Valenzschwingung unter dem Einfluß benachbarter Ionen, Teil II	56
XIV Die Abstände der Ionen von der OH-Gruppe des Methanols	61
XV Der Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen	66
XVI Die Gitterstruktur der Solvate	69
XVII Das kubische Modell	72

XVIII Das hexagonale Gitter	77
XIX Nachträge, Diskussion	84
XX Ergebnisse anderer Autoren	89
XXI Zusammenfassung	92
Literaturverzeichnis	93
Anhang: Ergänzung zu Abschnitt III	96
Lebenslauf	97

I Einleitung

Die Frage nach der Struktur von konzentrierten Elektrolytlösungen und die Frage, wie man die makroskopischen Eigenschaften dieser Lösungen aus ihrer Struktur herzuleiten hat, kann auch heute noch nicht als restlos geklärt gelten. Eine Uebersicht über neuere Ergebnisse und ungelöste Fragen findet man zum Beispiel bei G.Kortüm (1), R.A.Robinson u. R.H.Stokes (2), W.J.Hamer (3) oder J.Bockris (4). Die Beantwortung dieser Fragen ist von der theoretischen Seite her bekanntlich deshalb so schwer, weil die Lösung der entsprechenden statistischen Grundgleichungen mathematisch sehr schwierig ist und weil unsere quantitative Kenntnis der intermolekularen Kräfte oft recht lückenhaft ist. Experimentell wird man vor allem die makroskopischen Eigenschaften der Elektrolytlösungen bestimmen. Man kann aber auch versuchen, mit experimentellen Methoden etwas zu erfahren über die intermolekularen Kräfte und über die Nahordnung in diesen Lösungen.

Zur Klärung der Nahordnung und der intermolekularen Kräfte in Elektrolytlösungen kann man, wie bereits in einigen älteren Arbeiten dargelegt wird (5,6,7,), Absorptionsmessungen im ultraroten Spektralbereich heranziehen. Wir haben diese Untersuchungen mit Messungen am unverdünnten Methanol und Elektrolytlösungen in Methanol wieder aufgenommen, weil sich in diesem Falle die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse aus verschiedenen Gründen einfacher gestaltet als im Falle der wäßrigen Lösungen. In drei früheren Veröffentlichungen (8,9,10) wurde bereits über einen Teil dieser Arbeit berichtet.

Der Grundgedanke solcher Untersuchungen ist folgender: Das Termsystem, das dem UR-Spektrum des Lösungsmittels zu Grunde liegt, berechnet sich aus der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung. Diese Gleichung enthält u.a. die potentielle Energie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten. Beim Uebergang vom gasförmigen Zustand des Lösungsmittels zu dem flüssigen Zustand der Lösung kommt nun zusätzlich die potentielle Energie der intermolekularen Kräfte hinzu, und man beobachtet folglich bei der Lösung ein UR-Spektrum, das gegenüber dem UR-Spektrum des gasförmigen Lösungsmittels verändert ist. Man wird sich dann

überlegen, wie die Ionen und Moleküle in der Lösung angeordnet sein müssen und wie sie miteinander in Wechselwirkung treten müssen, damit sie eine potentielle Energie der intermolekularen Kräfte erzeugen, welche die Unterschiede erklärt zwischen dem Absorptionsspektrum des gasförmigen Lösungsmittels und dem Absorptionsspektrum der Lösung. Man kann also auf diesem Wege tatsächlich zu Aussagen über die intermolekularen Kräfte und über die Nahordnung in Elektrolytlösungen kommen (vgl. dazu auch den theoretischen Teil dieser Arbeit).

Diese Arbeit beschäftigt sich speziell mit der OH-Valenzschwingungsbande des Methanols im Bereich zwischen 3000 und 4000 cm^{-1} , weil diese Bande in ihrer spektralen Lage und in ihrer Form nur wenig von benachbarten Banden beeinflusst wird (vgl. dazu auch Abschnitt VI) und weil man die OH-Valenzschwingung des Methanols, wie weiter unten begründet wird (Abschnitt X), in guter Näherung mit einem Einmassenmodell (Oszillator) behandeln kann. Experimentell ergibt sich dabei allerdings die Schwierigkeit, daß man bei Messungen im Spektralbereich der OH-Valenzschwingung wegen der hohen Absorption mit Flüssigkeitsschichten zwischen 1,5 und 4 μ arbeiten muß, um brauchbare Durchlässigkeitswerte (10 bis 60%) zu erhalten.

II Das Ultrarotspektrometer

Die Messungen wurden mit dem selbstregistrierenden Ultrarotspektrometer SP 100 der Firma Unicam (Baujahr 1956) durchgeführt; es handelt sich dabei um ein Doppelstrahlgerät mit optischem Nullabgleich; es wird die Durchlässigkeit einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgezeichnet. Als Strahlungsquelle wird ein Nernststift verwandt, als Empfänger dient eine Golay-Zelle. Der Monochromator ist mit einem Prisma aus dem Quarzglas Infrasil bestückt und entspricht in seinem Aufbau der sogenannten Litrow-Aufstellung. Eine etwas eingehendere Beschreibung des Gerätes gibt W.Brügel (II), der auch den Bauplan des optischen Teiles angibt.

Experimentell wurde an dem Spektrum des Wasserdampfes im Bereich von 3500 bis 3900 cm^{-1} ein Auflösungsvermögen von $\Delta\bar{\nu} = 900$ ermittelt. Ein gutes Auflösungsvermögen (kleine spektrale Spalt-

breite) ist trotz der großen Halbwertsbreite der untersuchten Banden recht nützlich, weil anders ein Monochromator mit großer spektraler Spaltbreite durch den Mittelungsprozeß, den er durchführt, eine verfälschte Bandenform liefern würde. Weiterhin geht mit wachsendem Auflösungsvermögen eine wachsende Absolutgenauigkeit der gemessenen Wellenzahlen parallel. Um nämlich ein hohes Auflösungsvermögen für einen Prismenmonochromator zu erreichen, muß man bekanntlich - neben anderen Maßnahmen - ein Prismenmaterial mit hoher Dispersion wählen, was unter anderem zu einer großen Winkeldispersion des Monochromators führt. Hohe Winkeldispersion bedeutet aber, daß für die vom Monochromator abgegebene Strahlung nur relativ kleine Abweichungen vom Sollwert der Wellenlänge entstehen, wenn die optischen Elemente (Spiegel, Prisma, Spalte) durch mechanische Fehler bedingt von ihrer Sollstellung abweichen. Ge- reicht wurde das Spektrometer mit dem Polystyrolspektrum (3000 bis 3100 cm^{-1}) und dem Wasserdampfspektrum (3500 bis 3700 cm^{-1}). Die Absolutgenauigkeit der unten angegebenen Wellenzahlen beträgt $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

III Die Küvette

Es sollte das Absorptionsspektrum des Methanols im Bereich von 3000 bis 4000 cm^{-1} in einer Schichtdicke zwischen 1,5 und 4 μ gemessen werden. An die Küvettenfenster mußte folglich die Forderung gestellt werden, daß sie gegen Methanol beständig sind und daß sie sich mit der erforderlichen Präzision planparallel schleifen lassen. In Frage kam vor allem CaF_2 und das Quarzglas Infrasil. Da CaF_2 auf die Dauer bei Reihenmessungen wohl doch nicht so beständig ist, wurde Infrasil verwandt. Infrasil hat allerdings den Nachteil, daß es im Bereich von 3000 bis 4000 cm^{-1} noch eine schwache Absorption zeigt, die bei Fensterdicken oberhalb 20 mm unter Umständen stören kann.

Die beiden Fenster hatten eine Dicke von 4 bzw. 10 mm und waren mit einer Toleranz $\pm 0,3 \mu$ planparallel geschliffen. In das dickere Fenster waren zwei Normalschliffe (NS 7,5 mm) eingeschliffen, in die zwei Einfüllstutzen eingesetzt waren (vgl. Abb. I). Diese Anordnung ist einerseits beim Füllen der Küvette bequem, sie hat aber vor allem den Zweck, den in der Zimmerluft

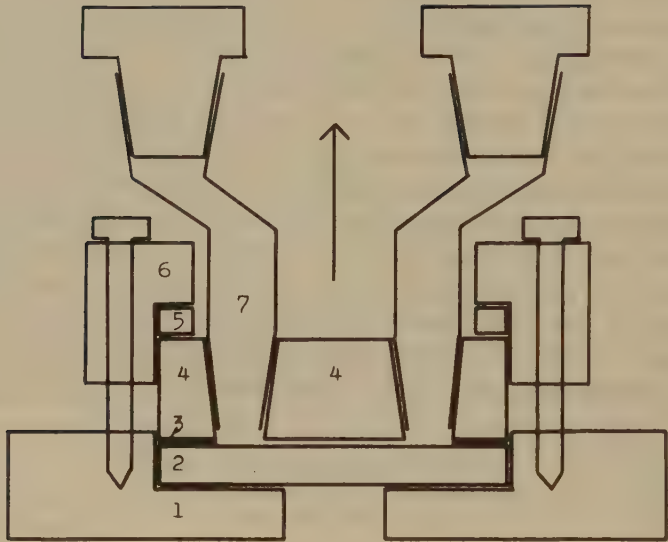
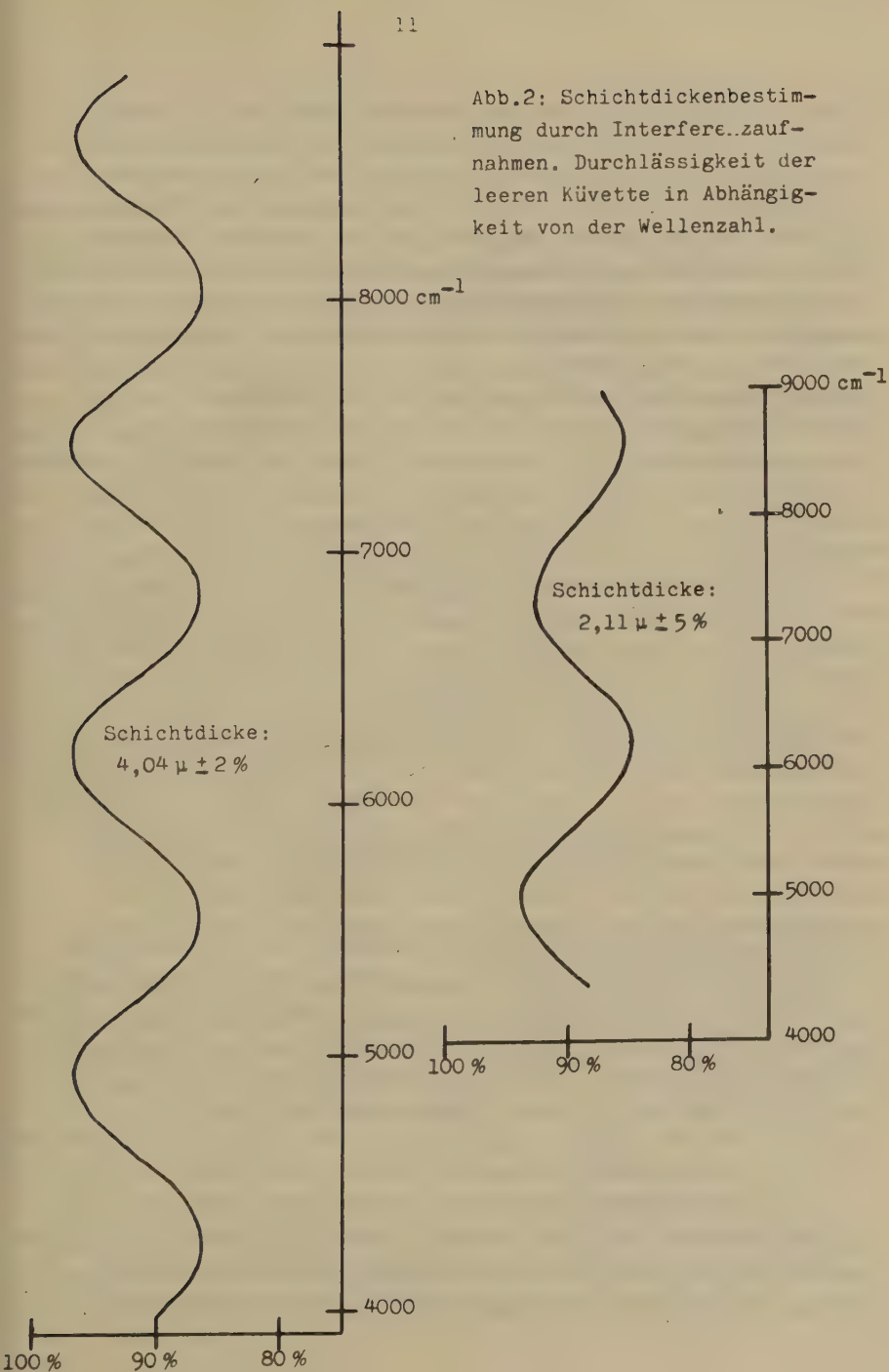


Abb.1: Schnitt durch die Küvette. Zwischen den beiden durch sechs Schrauben miteinander verbundenen Metallfassungen (1 und 6) befinden sich übereinander von unten nach oben: Ein Küvettenfenster aus Infrasil (2), ein Distanzring (3), ein Küvettenfenster aus Infrasil (4), ein Kunststoffring (5). In das obere Küvettenfenster (4) sind zwei Einfüllstutzen (7) in Normalschliffe (NS 7,5) eingesetzt; die Schliffverbindungen wurden mit Teflonmanchetten abgedichtet. Der Pfeil gibt die Richtung der Strahlung an. Um die Küvette auf eine definierte Temperatur zu bringen (20°C), wurde sie auf einen Mantel aufgeschraubt, der von dem Wasser eines Umlaufthermostaten durchflossen war (in der Abbildung nicht eingezeichnet).

Abb.2: Schichtdickenbestimmung durch Interferenz...aufnahmen. Durchlässigkeit der leeren Küvette in Abhängigkeit von der Wellenzahl.



enthaltenen Wasserdampf von der Meßlösung fernzuhalten. Einmal konnten nämlich die Normalschliffe mit Teflonmanchetten abgedichtet werden; weiterhin konnte die Küvette über einen Schliffansatz, der an der Vorratsflasche angebracht war und bei der Füllung in die Einfüllstutzen eingesetzt wurde, unter Abschluß gegen die feuchte Zimmerluft gefüllt werden; schließlich bewirkte die in den Einfüllstutzen enthaltene Meßlösung, daß die trotz der Vorsichtsmaßnahmen etwa eingedrungene Luftfeuchtigkeit von einem relativ großen Volumen der Meßlösung absorbiert wurde und daß so nur eine vergleichsweise kleine Erhöhung der Wasserkonzentration eintrat. Man wird in diesem Zusammenhang auch an das Wasser denken, das an Glas normalerweise adsorbiert ist. Die Menge des adsorbierten Wassers ist aus vakuumtechnischen Arbeiten bekannt (12) und beträgt etwa 10^{-8} Mol auf 1 cm^2 . Es ergibt sich daraus ein maximales Wasser-Methanol-Verhältnis von 1:500, was zu keiner Störung der Messung führt. Einen schematischen Schnitt durch die Küvette gibt die Abb. I. Die Fenster wurden auf den erforderlichen Abstand gebracht entweder durch Distanzringe, die aus Feinsilberfolien ausgeschnitten waren, oder aber durch Distanzringe, die in einer Aufdampfanlage der Firma Balzers aufgedampft wurden (vgl. auch (13)). Der Abstand der Küvettenfenster wurde nach der bekannten Interferenzmethode (11) bestimmt, Abb. 2 gibt ein Beispiel einer solchen Interferenzaufnahme. Um die Küvette auf eine definierte Temperatur zu bringen, wurde sie auf einen Mantel aufgeschraubt, der von dem Wasser eines Umlaufthermostaten durchflossen war. Die Füllung einer Küvette mit einer derart kleinen Distanz läßt sich auf Grund der kapillarkräfte, die in der dünnen Flüssigkeitsschicht wirksam sind, leicht durchführen.

Es bleibt noch die Frage zu behandeln, ob die Reflexionsverluste an der gefüllten Küvette die gemessenen Wellenzahlen beeinflussen: Das Reflexionsvermögen r an der Grenze Glas-Flüssigkeit ist definiert als der Quotient zwischen den Intensitäten der reflektierten und der einfallenden Strahlung. Es gilt:

$$r = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k^2}{(n_1 + n_2)^2 + k^2}$$

Dabei bedeuten n_1 und n_2 die reellen Brechungsindizes des Glases und der Flüssigkeit. k ist mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ der Flüssigkeit und der Wellenlänge λ der Strahlung verknüpft durch

die Gleichung

$$k = \frac{1}{4n} \epsilon \quad . \quad (\text{Das isolierte } l \text{ bedeutet hier den Buchstaben.})$$

Die Messungen ergaben: $\epsilon = 0,42\mu^{-1}$. Es folgt: $k = 0,1$. Da der Brechungsindex des Infrasils 1,42 beträgt, kann man $n_1 - n_2 < 0,5$ und $n_1 + n_2 > 2,3$ annehmen. Nach der obigen Gleichung ergibt sich daraus: $r < 5\%$. Es liegen also die normalen, relativ kleinen Reflexionsverluste vor, die die Wellenzahl maximaler Absorption nicht verfälschen, wenn man, wie das hier geschehen ist, mit einer minimalen Durchlässigkeit zwischen 10 und 30 % arbeitet. Mit relativ großen Schichtdicken (kleinen Durchlässigkeitswerten) vermeidet man auch, jedenfalls im Bereich maximaler Absorption, Interferenzeffekte, die durch Mehrfachreflexion entstehen könnten, weil die mehrfach reflektierte Strahlung in ihrer Schwingungsamplitude erheblich abgeschwächt wird. Man darf mit den Durchlässigkeitswerten natürlich nicht unter 10 oder 15 % heruntergehen, weil dann die Bestimmung der Wellenzahl maximaler Absorption weniger genau wird, und sich Störungen durch Streustrahlung einstellen. (Der Nernststift hat seine maximale Emission in der Nähe des hier vermessenen Wellenzahlbereiches, so daß Streustrahlungseffekte bei Durchlässigkeitswerten oberhalb 10 % kaum in Betracht kommen.) Eine Ergänzung zu diesem Abschnitt findet sich auf Seite 96 im Anhang.

IV Herstellung und Reinigung der Substanzen

Präparation der Lösungen

Zur Messung wurden entweder p.a.-Substanzen verwandt, oder es wurden diejenigen Salze, die in dieser Reinheit nicht erhältlich waren (die Perchlorate des Na, Li, Ba und Ca, die Jodide des Ca, Sr, Ba und Li und die Bromide des Ca und Li), aus p.a.-Substanzen (HClO_4 , HJ , HBr , CaCO_3 , SrCO_3 , Ba(OH)_2 , LiOH und NaOH) hergestellt. In allen Fällen enthielten die Präparate noch erhebliche Mengen Wasser und in der Mehrzahl der Fälle auch noch Spuren der entsprechenden Säuren bzw. Verunreinigungen von freiem Jod.

Vor allem das Wasser würde für die hier beschriebenen Messungen eine erhebliche Störung bedeuten, weil das Wasser in dem hier untersuchten Spektralbereich ebenfalls stark absorbiert und weil es die Struktur der Salzlösungen, die ja letztlich der

Gegenstand dieser Arbeit ist, in unkontrollierbarer Weise verändern würde. Bei der Entfernung des Wassers hat man zu beachten, daß insbesondere die Jodide sich beim Erhitzen auf Grund des Wassers, das sie enthalten, sehr schnell zersetzen. Die Trocknung erfordert daher besondere Maßnahmen und wurde in einer Vakuumapparatur (Abb.3) nach zwei Verfahren durchgeführt.

Bei dem einen Verfahren handelt es sich um eine Gefriertrocknung. Dabei wurde eine wäßrige Lösung des Salzes in dem Kolben K in flüssiger Luft eingefroren. Im Hochvakuum bei Temperaturen etwas unterhalb der eutektischen Temperatur sublimierte das Wasser heraus und wurde in der Kühlfalle niedergeschlagen. Es entstand eine fein dispergierte, nach Ausweis der Analysen wasserfreie Masse, deren Volumen bis zu zwanzigmal größer war als das Volumen des normal kristallisierten Salzes. Dieses Verfahren ließ sich mit einfachem experimentellem und zeitlichem Aufwand nur bei NaJ , BaJ_2 , SrBr_2 und SrCl_2 durchführen, weil bei den anderen Salzlösungen die eutektische Temperatur zu tief liegt. (Zur Gefriertrocknung vgl. auch (44).)

Bei dem zweiten Verfahren wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes in den Kolben K gegeben und dieser in der in Abb. 3 wiedergegebenen Anordnung auf 10^{-4} bis 10^{-5} Torr evakuiert. Dabei erleidet die Lösung durch die Verdampfung des Wassers einen Wärmeverlust und erstarrt. Durch langsames und vorsichtiges Erwärmen (zunächst mit dem Föhn) wurde das Trockengut wieder geschmolzen und dann unter Verdampfen des Wassers in eine fein verteilte Masse übergeführt, die allmählich im Zeitraum von zwei bis drei Stunden auf 200 bis 300° C erwärmt wurde. Es konnte bei allen Salzen ein farbloses Präparat erhalten werden, was bei den Jodiden beweist, daß die Verunreinigungen durch Jod restlos entfernt waren. Bei den Halogeniden des Li und des Ca (u.a. bei LiJ und CaJ_2), die am schwersten zu trocknen sind, wurden Halogenidbestimmungen durchgeführt; die Analysenwerte lagen zwischen 99,9 und 100,1 %. Die wäßrige Lösung der Präparate reagierte neutral, so daß bei beiden Verfahren auch die etwa noch vorhandene freie Säure entfernt wurde.

Der Grundgedanke bei beiden Trocknungsverfahren ist der, daß der Sättigungs-Wasserdampfdruck des zu trocknenden Präparates (= 0,1 Torr für CaCl_2 bei Zimmertemperatur (34)) wesentlich größer ist als der Wasserdampfdruck in der Kühlfalle (größen-

Zur Diffusionspumpe

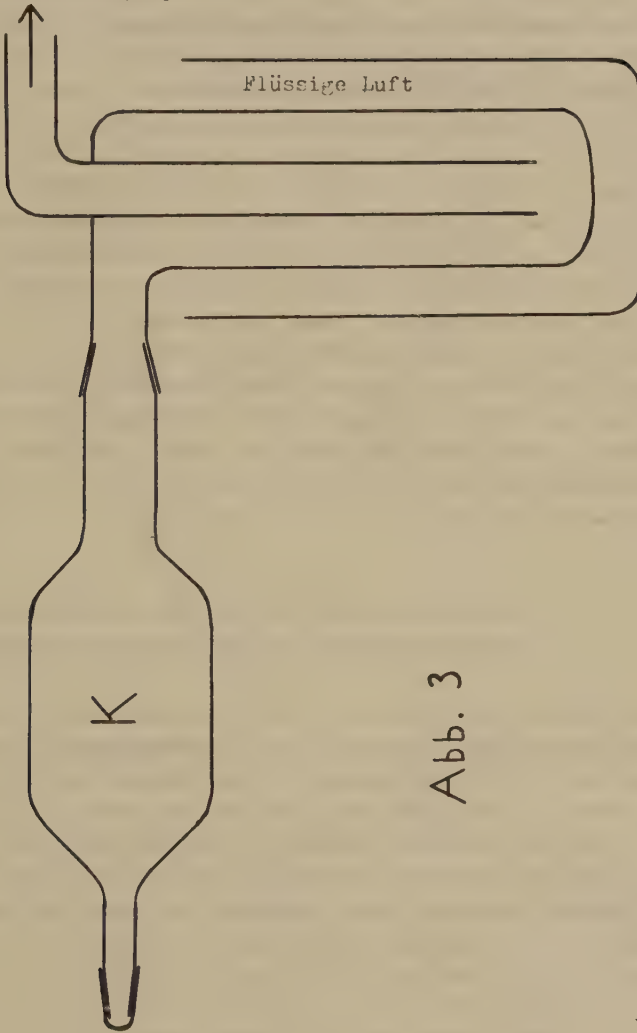


Abb. 3

ordnungsmäßig 10^{-20} Torr) und daß man folglich nur für eine hinreichend feine Verteilung des Trockengutes sorgen muß, damit die Trocknung in experimentell brauchbarer Zeit durchzuführen ist.

Die Jodide färben sich in Anwesenheit von Sauerstoff schnell braun und wurden daher unter trockenem Stickstoff aufbewahrt. Die Präparate wurden über eine Schliffverbindung unter Abschluß gegen die feuchte Zimmerluft in die Flasche, in der die Lösungen angesetzt wurden, umgefüllt. Bei den Lösungen der Jodide ließ sich eine schwache Braunfärbung nicht ganz vermeiden. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt; es ergab sich, daß ein Bruchteil von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ der Jodionen (J^-) sich in freies Jod ($1/2 \text{J}_2$) umgesetzt hatte; das liegt unterhalb der Grenzen, die man auch für andere Verunreinigungen annehmen muß. Es genügen also schon relativ kleine Mengen an freiem Jod, um eine deutliche Braunfärbung der Lösung hervorzurufen.

Beim Methanol wurde das über 99-prozentige p.a.-Ausgangsprodukt nach dem bekannten Magnesiumverfahren (14) getrocknet. Dabei kocht man das Methanol einige Stunden mit Magnesium am Rückflußkühler und destilliert dann über. Es bildet sich dabei zunächst Magnesiummetholat, das sich mit dem Wasser zu dem unlöslichen Magnesiumoxyd umsetzt.

V Meßergebnisse bei den Alkali- und Erdalkali-halogenidlösungen, OH-Valenzgrundschwingung

Die Abbildungen 4 und 5 auf der folgenden Seite zeigen in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν die Durchlässigkeit D von reinem Methanol und die Durchlässigkeit einer konzentrierten NaJ -Lösung in Methanol, beides ohne Abzug der Reflexionsverluste, so wie sie das Ultrarotspektrometer liefert. Die Wellenzahl einer solchen Bande wurde in der Weise festgelegt, daß für eine Reihe von Durchlässigkeitswerten der Mittelpunkt der Bande markiert wurde und daß die so gewonnenen Punkte durch eine mittlere Gerade verbunden wurden (gestrichelte Gerade der Abb. 4 und 5); die Wellenzahl ν der Bande wurde dann an der Stelle abgelesen, wo die Gerade den Kurvenzug schneidet (zu diesem Verfahren vgl. (7)).

Abb. 4

Durchlässigkeit D von reinem Methanol
in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν ,
ohne Korrektur für die Reflexionsverluste,
OH-Valenzgrundschwingung

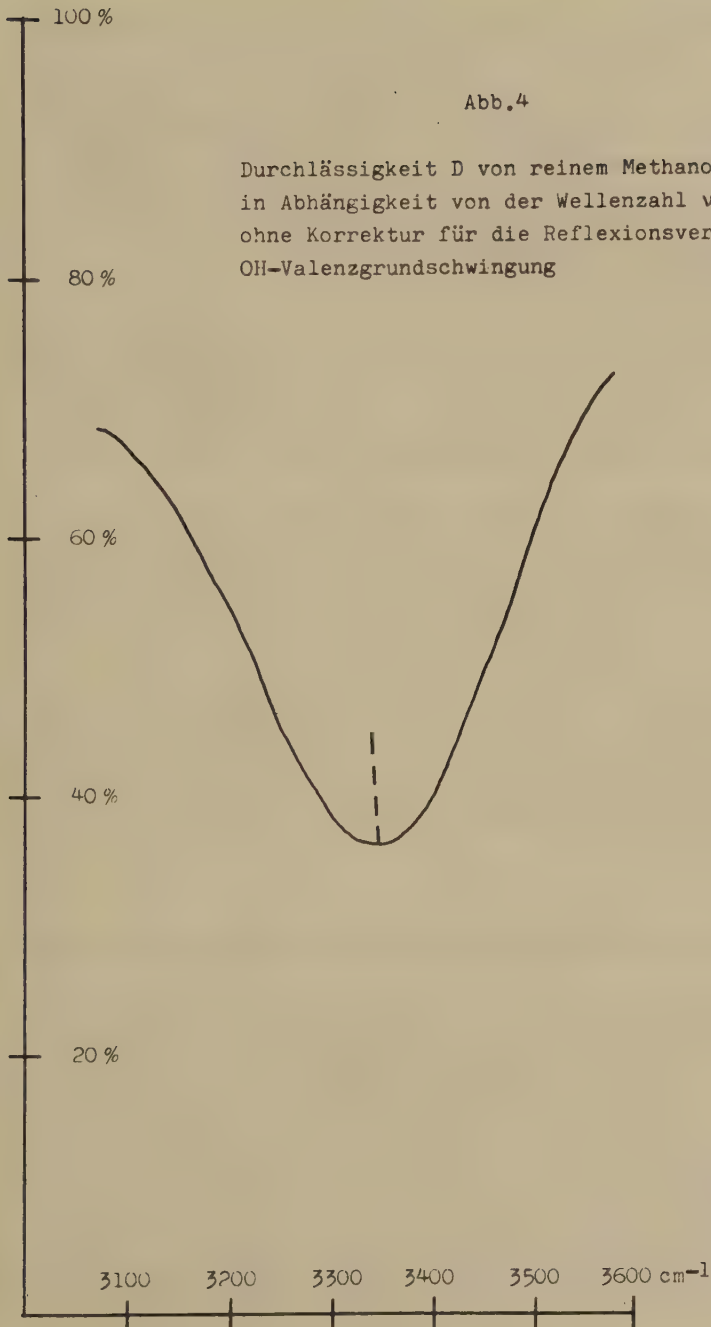
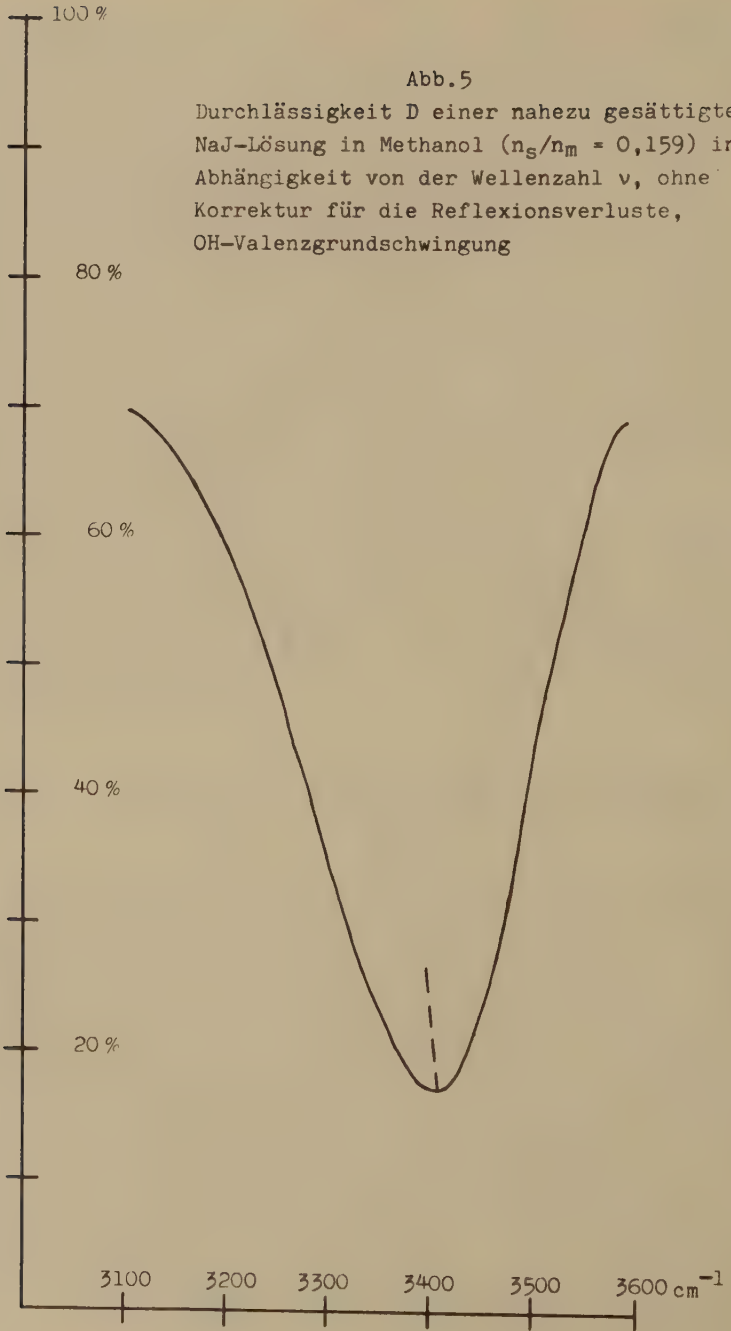


Abb.5

Durchlässigkeit D einer nahezu gesättigten NaJ-Lösung in Methanol ($n_s/n_m = 0,159$) in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν , ohne Korrektur für die Reflexionsverluste, OH-Valenzgrundschwingung

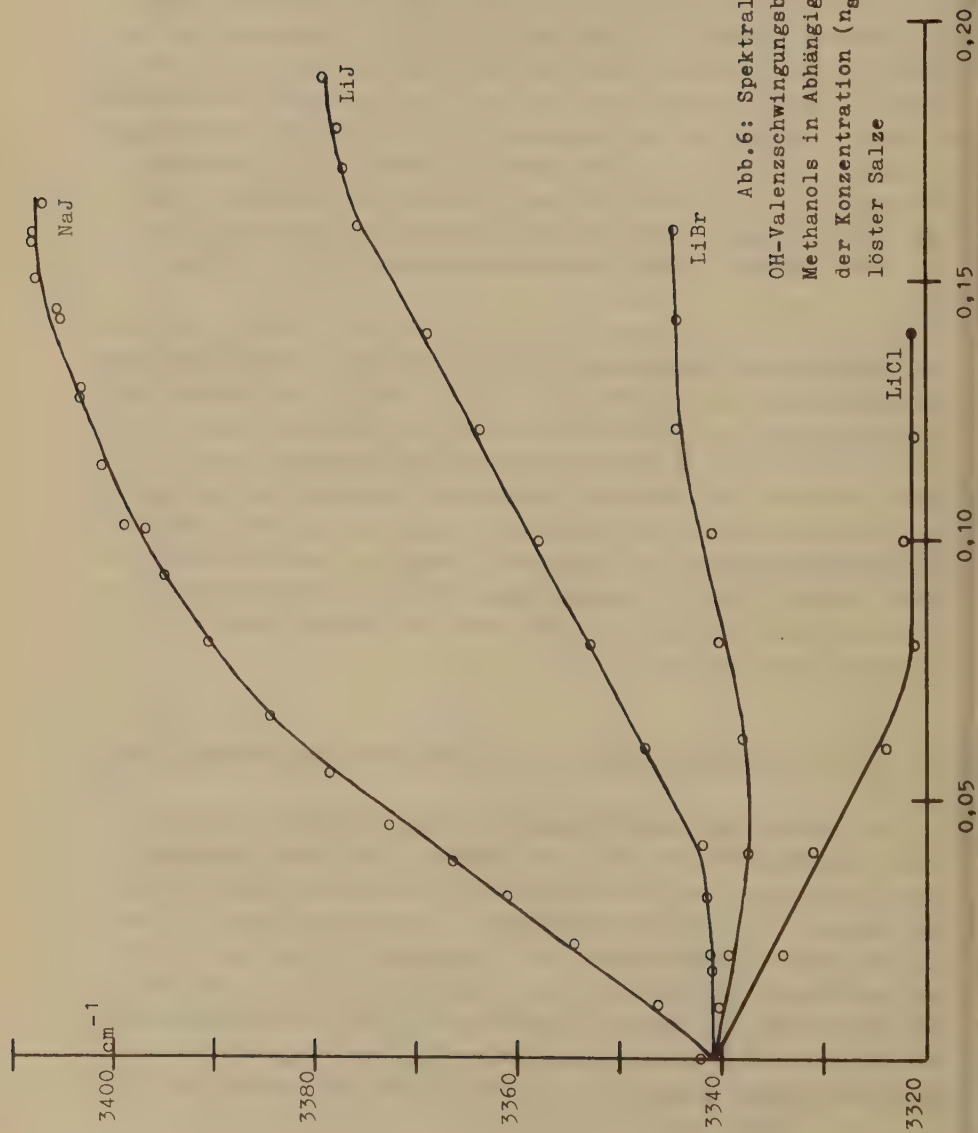


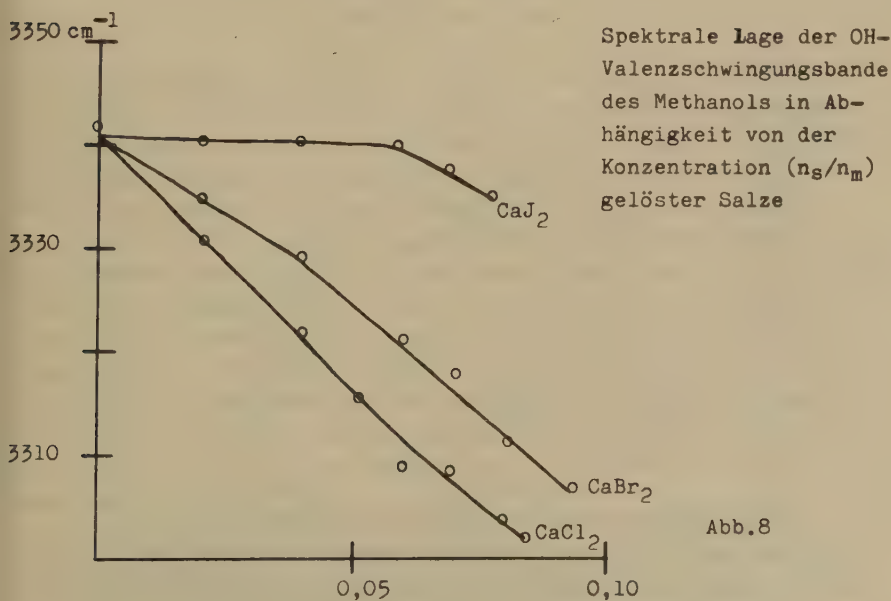
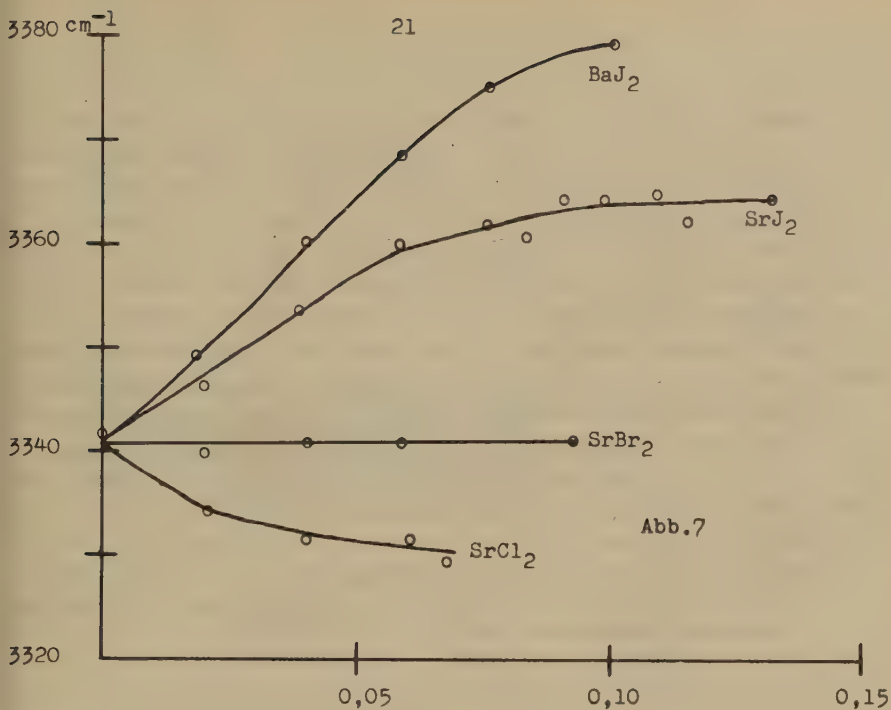
Die Meßergebnisse wurden zusammengefaßt in den Abbildungen 6, 7 und 8, in denen die spektrale Lage ν der OH-Valenzschwingungsbande (Abb. 4) des Methanols aufgetragen ist in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster Salze. Als Konzentrationsmaß n_s/n_m wurde der Quotient der Molzahl n_s des gelösten Salzes und der Molzahl n_m des Methanols gewählt. Für jede Konzentration wurde das Spektrum fünfmal aufgenommen; die Reproduzierbarkeit betrug $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. (In den Abbildungen 6, 7 und 8 weichen nur wenige Meßpunkte um mehr als 1 cm^{-1} von der mittleren Kurve ab.) Für die Absolutwerte gelten die Fehlergrenzen $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Für die Differenzen der Meßwerte beträgt die Unsicherheit $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. (Vgl. dazu auch Abschnitt II.) Für reines Methanol beträgt die Wellenzahl maximaler Absorption $3341 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$; Liddel und Becker geben als spektrale Lage der OH-Valenzschwingungsbande $3332 \text{ cm}^{-1} \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ an (15).

Wie man den Abbildungen 6, 7 und 8 entnimmt, verschiebt sich die OH-Valenzschwingungsbande des Methanols bei konstantem Kation mit zunehmendem Radius des Anions ($\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{J}^-$) und ebenso bei konstantem Anion mit zunehmendem Radius des Kations ($\text{CaJ}_2 - \text{SrJ}_2 - \text{BaJ}_2$; $\text{LiJ} - \text{NaJ}$) in Richtung höherer Wellenzahlen. Weiterhin verschiebt sich die Bande bei konstantem Anion und nahezu konstantem Kationenradius mit wachsender Kationenladung ($\text{NaJ} - \text{CaJ}_2$) in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Diese qualitativen Ergebnisse legen es nahe, eine elektrostatische Theorie der beobachteten Wellenzahlverschiebungen zu versuchen, was in den späteren Abschnitten geschehen soll.

VI Die Absorptionsbande der ersten OH-Valenzoberschwingung

Die OH-Valenzgrundschwingungsbande des flüssigen Methanols liegt bei 3341 cm^{-1} , man erwartet folglich die erste OH-Valenzoberschwingungsbande bei etwa 6500 cm^{-1} . In der Tat zeigt flüssiges Methanol in diesem Spektralbereich eine Absorption, wie sie in Abbildung 9 wiedergegeben ist (gemessen mit dem Cary 14 der Applied Physics Corporation). Wie man der Abbildung 9 entnimmt, überlagern sich in diesem Spektralbereich zwei oder mehrere Banden, so daß die spektrale Lage der ersten OH-Valenzoberschwingungsbande recht unsicher wird. Darin liegt der Vorteil der in





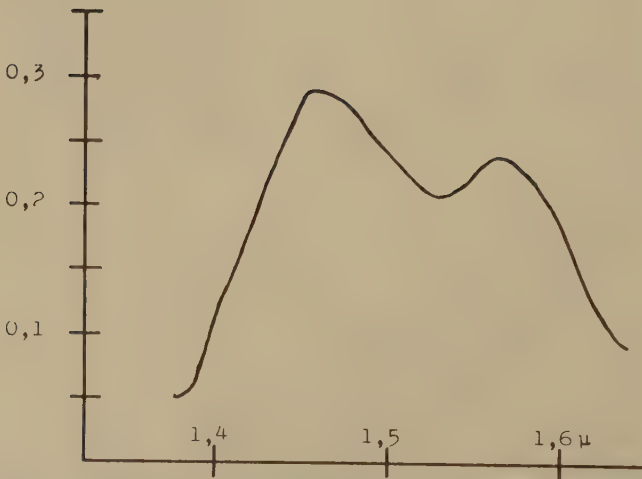
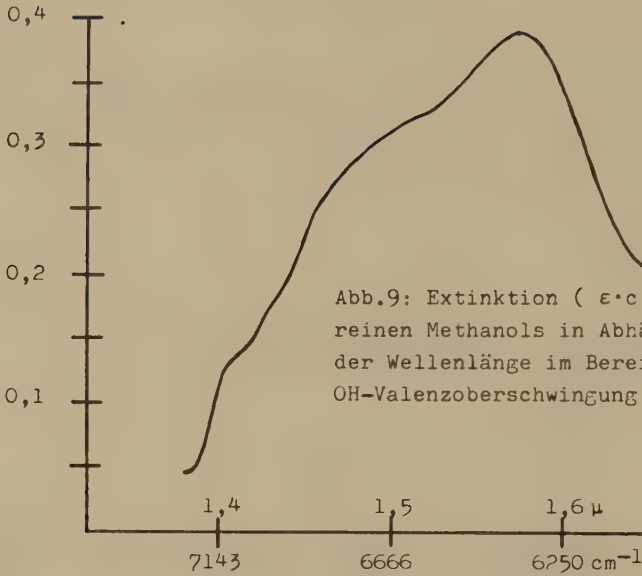


Abb.10: Extinktion ($\epsilon \cdot c \cdot d$, $d=1\text{ mm}$) einer konzentrierten NaJ-Lösung in Methanol ($n_s/n_m=0,159$) in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich der ersten OH-Valenzüberschwingung

dieser Arbeit besonders eingehend studierten OH-Valenzgrundschwingungsbande, daß sich ihre Wellenzahl maximaler Extinktion eindeutig bestimmen läßt.

Konzentrierte NaJ-Lösungen zeigen bei 6854 cm^{-1} eine neue Bande (Abb. 10). Man könnte daran denken, diese Bande den in diesen Lösungen enthaltenen Solvatstrukturen zuzuordnen. Für wahrscheinlicher hält es der Verfasser jedoch, daß auch hier ebenso wie bei der Grundschiwingung nur eine einzige OH-Valenzoberschwingungsbande existiert, die gegenüber der entsprechenden Bande des reinen Methanols so weit nach höheren Wellenzahlen verschoben ist, daß die beiden überlagerten Banden der Abbildung 9 (reines Methanol) bei diesen NaJ-Lösungen vollständig aufspalten.

Für quantitative Ueberlegungen sind Messungen im Bereich der ersten OH-Valenzoberschwingung solange unergiebig, als man kein Verfahren hat, die überlagerten Banden der Abbildungen 9 und 10 sinnvoll zu trennen.

VII Die Ergebnisse bei den Perchloratlösungen und ihre Deutung hinsichtlich der Struktur dieser Lösungen

Die Lösungen der Alkali- und Erdalkaliperchlorate in Methanol zeigen im Wellenzahlbereich der OH-Valenzgrundschwingung ein Absorptionsspektrum, das sich von dem der Halogenidlösungen grundsätzlich unterscheidet. Es spaltet hier nämlich die OH-Valenzschwingungsbande bei konzentrierten Lösungen in zwei Banden auf (Abb. 11), so daß sich hier aus dem Absorptionsspektrum direkt die Existenz zweier verschiedener Strukturen in der Lösung herauslesen läßt. Bande 1 mit maximaler Absorption im Bereich zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} verliert mit wachsender Salzkonzentration an Intensität, d.h. der Anteil der zu dieser Bande gehörigen Struktur nimmt mit wachsender Salzkonzentration ab; Bande 2 im Bereich zwischen 3500 und 3600 cm^{-1} nimmt mit wachsender Salzkonzentration an Intensität zu, d.h. es wächst der Anteil der zu dieser Bande gehörigen Struktur.

Abbildung 13 zeigt in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (n_s/n_m = Quotient aus Molzahl des Salzes und Molzahl des Methanols) die spektrale Lage von Bande 2. Bande 2 wird noch etwas von Bande 1 überlagert, so daß eine entsprechende Korrektur

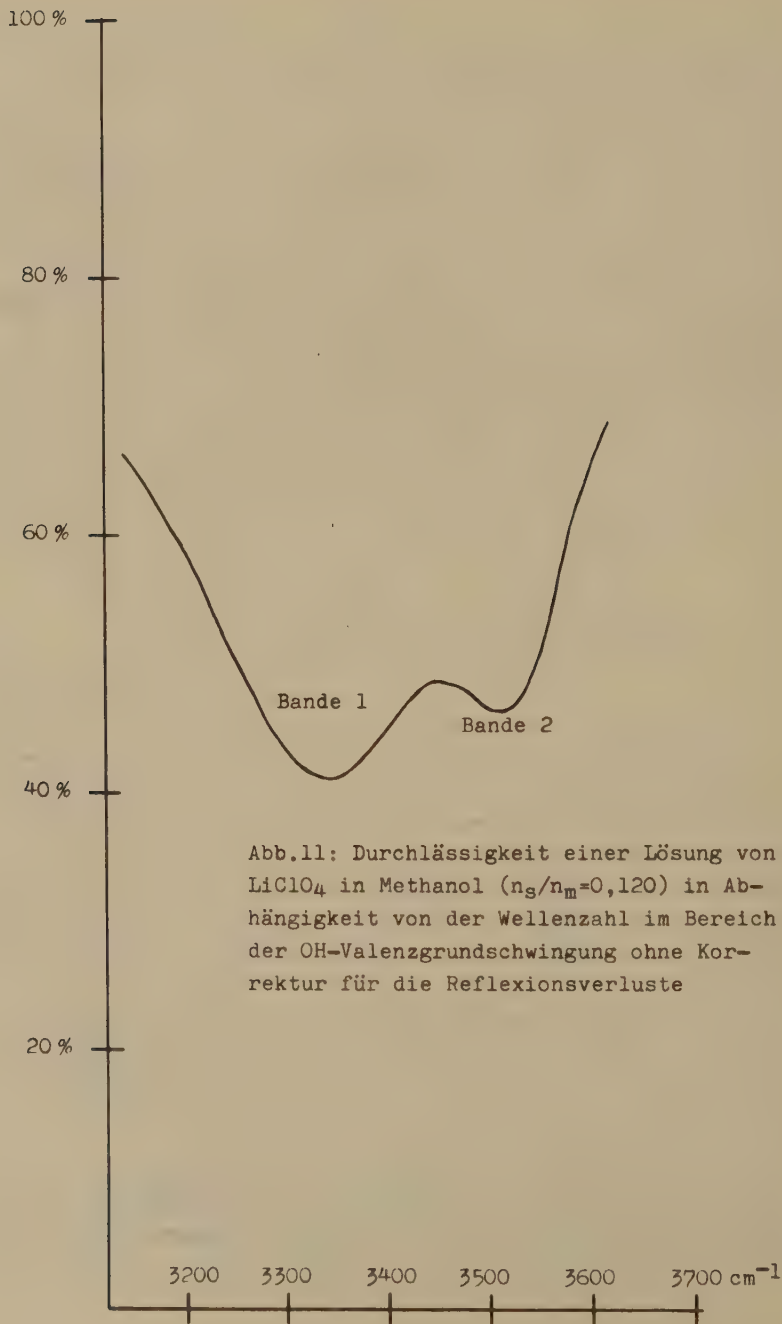
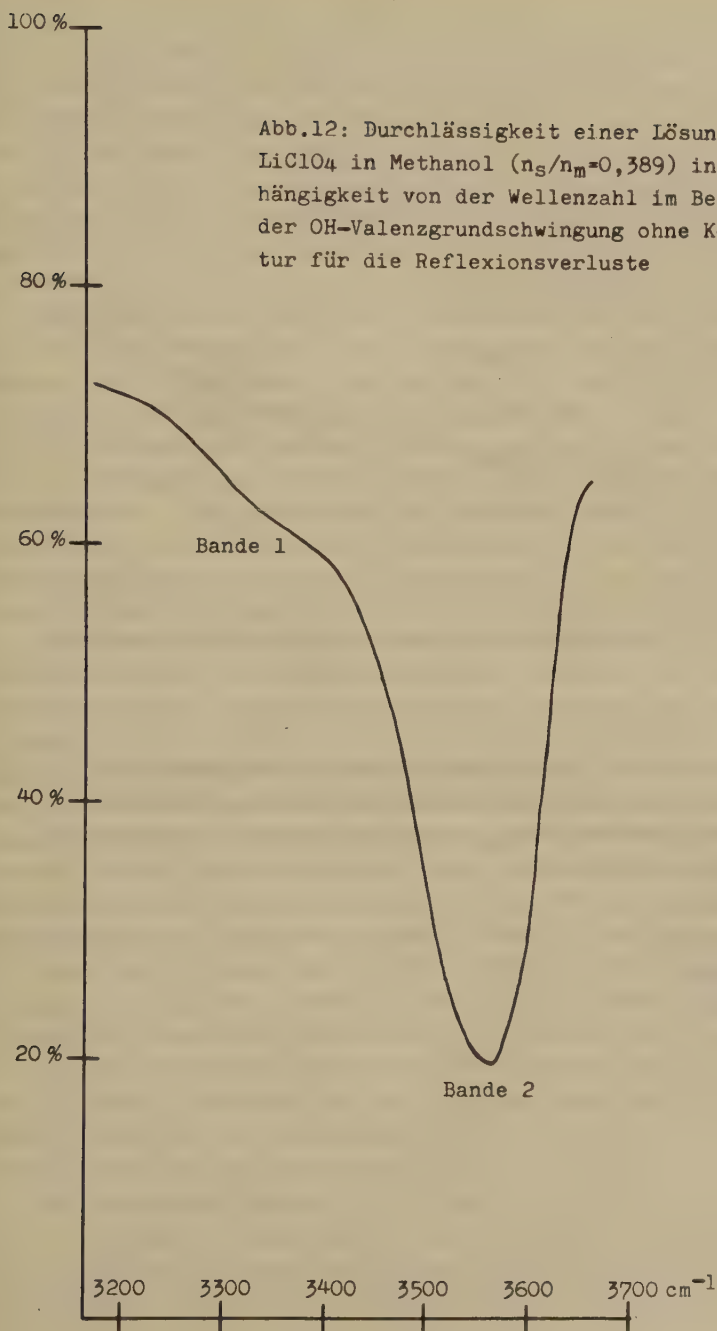


Abb.11: Durchlässigkeit einer Lösung von LiClO_4 in Methanol ($n_s/n_m=0,120$) in Abhängigkeit von der Wellenzahl im Bereich der OH-Valenzgrundschiwingung ohne Korrektur für die Reflexionsverluste



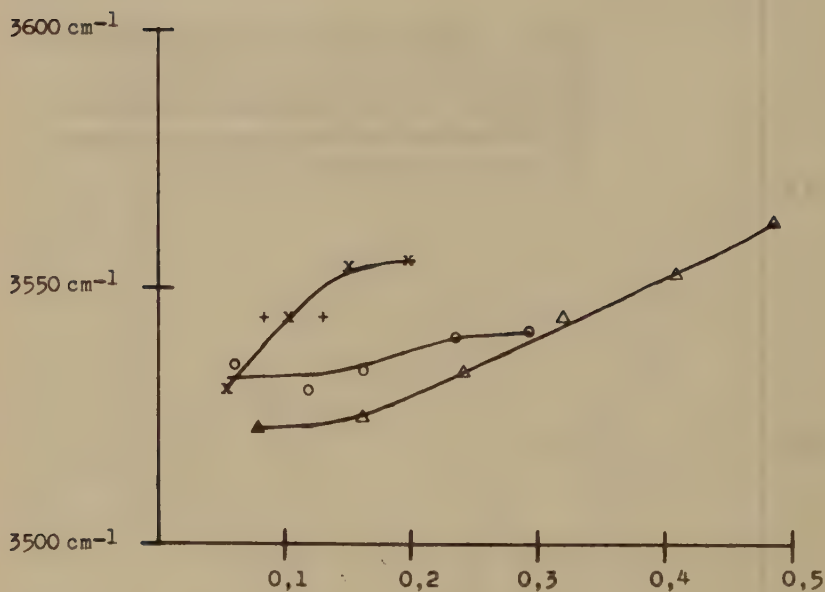


Abb. 13:

Spektrale Lage der 2. Bande bei den Perchloratlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Perchlorate (Konzentrationsmaß = n_s/n_m = Quotient aus den Molzahlen des Salzes und des Methanols).

Δ = LiClO_4

$\circ$ = $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

$\times$ = $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

$+$ = NaClO_4

angebracht werden mußte: Bande 1 ist, wie im folgenden gezeigt wird, den Strukturen zuzuordnen, wie sie auch im reinen flüssigen Methanol vorliegen. Ihre Extinktion ist mithin auch im Wellenzahlbereich der Bande 2 aus Messungen am reinen Methanol bekannt und kann infolgedessen von der Gesamtextinktion subtrahiert werden, so daß man isoliert die Extinktion der Bande 2 erhält. Bei Konzentrationen oberhalb $n_s/n_m = 0,15$ beträgt diese Korrektur weniger als 5 cm^{-1} .

Man weiß aus Untersuchungen an hochverdünnten Perchloratlösungen (36, 37, 38), daß in diesen Lösungen die Kationen mehr oder weniger stark solvatisiert sind und daß das Perchloration praktisch nicht solvatisiert ist. Es ist daher zunächst naheliegend, Bande 2 den Kationensolvatstrukturen zuzuordnen. Diese Deutung wird jedoch durch die Meßergebnisse, wie sie in der Abbildung 13 zusammengefaßt sind, widerlegt. Für den Fall, daß die kationen dem Methanol direkt benachbart sind, erwartet man nämlich auf Grund der Ergebnisse bei den Halogenidlösungen und auf Grund von theoretischen Überlegungen bei einer Variation des Kations (Na - Li - Ca - Ba) andere Wellenzahlverschiebungen, als man sie für diese Bande 2 tatsächlich beobachtet. Die umseitige Tabelle 1 gibt diesen Vergleich für Konzentrationen oberhalb $n_s/n_m = 0,06$. In dieser Tabelle sind die Werte für die Perchloratlösungen der Abbildung 13 entnommen. Die Werte für die Jodidlösungen sind den Abbildungen 6, 7 und 8 bzw. der Tabelle 3 in Abschnitt VIII entnommen; wie dort begründet wird, sind diese Werte Differenzwerte für die in den Halogenidlösungen enthaltenen Solvatstrukturen. Die berechneten Werte sind der Tabelle 12 in Abschnitt XV entnommen und wurden unter der Annahme berechnet, daß jeweils nur ein Kation die Frequenzlage der OH-Schwingung beeinflusst. Wie die Tabelle 1 zeigt, läßt allenfalls der Vergleich $\text{NaClO}_4 - \text{LiClO}_4$ für die Perchloratlösungen eine Kationensolvatstruktur zu, die fünf anderen Wertetripel widerlegen die Annahme, daß die Bande 2 einer Struktur zuzuordnen ist, bei der das Kation dem Methanol direkt benachbart ist; im ganzen gesehen sind dazu die Differenzwerte bei den Perchloratlösungen zu klein.

Bei verdünnten Lösungen von Methanol in den unpolaren Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff und Benzol beobachtet man für die in diesen Fällen "freie" OH-Schwingung Wellenzahlen von 3642 bzw. 3583 cm^{-1} ; die Wellenzahl des gasförmigen Methanols beträgt

Tabelle 1

Zur Deutung von Bande 2 (vgl. die Erläuterung im Text auf Seite 27, die Wellenzahldifferenzen für die Perchloratlösungen beziehen sich auf Bande 2)

$\text{LiClO}_4\text{-Ca}(\text{ClO}_4)_2$	zwischen -10 cm^{-1} und 0 cm^{-1}	
LiJ-CaJ_2		+43
berechnet		+71
$\text{NaClO}_4\text{-Ba}(\text{ClO}_4)_2$	zwischen + 5 und -6	
NaJ-BaJ_2		+33
berechnet		+59
$\text{NaClO}_4\text{-Ca}(\text{ClO}_4)_2$		+10
NaJ-CaJ_2		+76
berechnet		+97
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2\text{-Ca}(\text{ClO}_4)_2$	zwischen 0 und +19	
$\text{BaJ}_2\text{-CaJ}_2$		+43
berechnet		+38
$\text{NaClO}_4\text{-LiClO}_4$		+20
NaJ-LiJ		+33
berechnet		+26
$\text{LiClO}_4\text{-Ba}(\text{ClO}_4)_2$	zwischen -15 und -29	
LiJ-BaJ_2		0
berechnet		+33

dagegen 3682 cm^{-1} (16, 17). Es liegt daher nahe, Bande 2, deren Wellenzahl maximaler Absorption bei den verschiedenen Perchloratlösungen zwischen 3520 und 3560 cm^{-1} liegt, Methanolmolekülen zuzuordnen, deren OH-Gruppe nicht spezifisch an andere Ionen oder an andere Methanolmoleküle gebunden ist.

Bei den LiClO_4 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ - Lösungen hat auch Bande 1 (vgl. Abb.11) mit solvatisierten Kationen nichts zu tun. Es behält diese Bande beim Lösen von LiClO_4 oder $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ nämlich konstant die Frequenzlage von 3341 cm^{-1} des reinen Methanols, wohingegen man für das LiClO_4 in Analogie zum LiJ eine Frequenzlage von etwa 3390 cm^{-1} erwarten würde. Weiterhin verschwindet diese Bande 1 gerade bei den hochkonzentrierten Lösungen fast vollständig (Abb.12), was mit der Annahme, daß diese Bande einer Solvatstruktur zuzuordnen ist, natürlich nicht verträglich ist. Es bleibt also im Falle der LiClO_4 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen für Bande 1 - gleiche Wellenzahl wie beim reinen Methanol- nur die Deutung, daß sie den Strukturen zuzuordnen ist, wie sie auch im reinen flüssigen Methanol vorliegen.

Die beiden OH-Valenzschwingungsbanden der konzentrierten LiClO_4 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen haben also mit einer Kationensolvatstruktur nichts zu tun, und es liegt offensichtlich in diesen Lösungen der ganz überwiegende Teil der Kationen unsolvatisiert vor. Nun haben aber diese Kationen, wie man aus Untersuchungen an verdünnten Lösungen weiß (36, 37, 38), durchaus eine beträchtliche Tendenz, sich mit den Lösungsmittelmolekülen zu solvatisieren. Daß das in den hochkonzentrierten Lösungen nur in geringem Umfang der Fall ist, kann nur daran liegen, daß die Kationen von den Perchlorationen gegen die Methanolmoleküle abgeschirmt sind. Nun braucht man aber zu einer vollständigen Abschirmung eines Kations mindestens vier Perchlorationen. Da sich mit derartigen isolierten Komplexen in den LiClO_4 -Lösungen nur ein viertel aller Kationen abschirmen ließe, muß ein Perchloration zur Abschirmung mehrerer Kationen beitragen, was nur möglich ist, wenn Kationen und Perchlorationen sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Ueber die Struktur dieser Aggregate können die hier beschriebenen Ultrarotmessungen natürlich keine Auskunft geben. Man wird jedoch annehmen dürfen, daß diese Aggregate eine ähnliche Gitterstruktur besitzen wie die entsprechenden festen kristallisierten Perchlorate. Zu einer Vorstellung über die

Größe dieser Aggregate kann man mit folgender Überlegung kommen: Es muß die Zahl der im Innern der Aggregate eingebauten, abgeschirmten Kationen groß sein gegen die Zahl der an der Oberfläche sitzenden Kationen, denn sonst würden die an der Oberfläche sitzenden Kationen wesentlich zum Gesamtbild beitragen, d.h. einen merklichen Einfluß auf die Frequenzlage der beiden OH-Valenzschwingungsbanden ausüben. Die Aussage, daß es sich hier nicht um Komplexe, sondern um echte Gitter handelt, scheint also berechtigt zu sein. Man könnte noch daran denken, daß die Oberfläche der Aggregate durchweg von Perchlorationen gebildet wird; dazu reichen aber in den LiClO_4 -Lösungen bei kleiner Aggregatgröße die vorhandenen Perchlorationen nicht aus.

Als Zusammenfassung der obigen Überlegungen ergibt sich das folgende Ergebnis: In hoch konzentrierten Lösungen von LiClO_4 und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ liegen im wesentlichen drei Strukturen vor:

- 1) Die Methanolassoziate des reinen flüssigen Methanols;
- 2) " Freie" Methanolmoleküle, bei denen die OH-Gruppe nicht spezifisch an andere Methanolmoleküle oder Ionen gebunden ist;
- 3) Unsolvatisierte Ionengitter, ähnlich den Gittern der kristallisierten Perchlorate.

Mishchenko und Sokolov (35) kommen auf Grund von thermochemischen Messungen zu dem Ergebnis, daß gelöste Perchlorate die Flüssigkeitsstruktur des Wassers zerstören; das steht in Einklang mit den obigen Ergebnissen, da ja bei den hoch konzentrierten Lösungen das " freie" Methanol bei weitem überwiegt.

Bei den Lösungen von NaClO_4 und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ in Methanol hat die Bande 1 (Abb.11) nicht die gleiche spektrale Lage wie beim reinen Methanol, sie verschiebt sich vielmehr nach höheren Wellenzahlen. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

	Salzkonzentration (n_s/n_m), Wellenzahl Bande 1	
Reines Methanol	0	3341 cm^{-1}
NaClO_4 -Lösung	0,13	3390 cm^{-1}
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung	0,20	3360 cm^{-1}

Die NaClO_4 - und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen zeigen also hinsichtlich der Bande 1 ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Jodidlösungen, und man wird annehmen dürfen, daß hier zusätzlich

zu den Strukturen, wie sie für die LiClO_4 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen ermittelt wurden, noch die gitterförmigen Solvatstrukturen hinzukommen, wie sie in den späteren Abschnitten für die Halogenidlösungen hergeleitet werden.

Bande 1 (Abb.11) wurde oben bei den LiClO_4 -Lösungen den Strukturen zugeordnet, wie sie auch im reinen Methanol vorliegen. Aus Messungen am reinen Methanol kennt man den Extinktionskoeffizienten dieser Strukturen, so daß man ihre Konzentration in den LiClO_4 -Lösungen bestimmen kann; darin liegt natürlich die nicht unbedenkliche Idealisierung, daß der Extinktionskoeffizient tatsächlich in beiden Fällen der gleiche ist. In Abbildung 14 auf der folgenden Seite ist auf der Abszisse der Quotient n_s/n_m aus der Molzahl des Salzes und der Molzahl des Methanols, auf der Ordinate der Bruchteil B an der Gesamtmenge des Methanols aufgetragen, der noch in der Struktur des reinen Methanols vorliegt. Bei Durchführung der Messung hat man zu beachten, daß die Gesamtvolumenkonzentration des Methanols, wie man Dichtemessungen entnimmt, in den LiClO_4 -Lösungen geringer ist als im reinen Methanol.

VIII Die isolierte Bande der Solvatstruktur bei den Halogenidlösungen, OH-Valenzgrundschwingung

In den Lösungen der Alkalihalogenide und Erdalkalihalogenide in Methanol liegen nebeneinander vor die Strukturen des reinen Methanols - im folgenden Methanolstrukturen genannt- und die Solvatstrukturen, die von den Ionen und einem Teil des Methanols gebildet werden (vgl. dazu die folgenden Abschnitte). Man erwartet folglich für diese Lösungen im Wellenzahlbereich zwischen 3000 und 4000 cm^{-1} zwei der OH-Valenzschwingung des Methanols entsprechende Absorptionsbanden, von denen die eine den Methanolstrukturen zuzuordnen wäre, die andere dem Methanol in den Solvatstrukturen. Tatsächlich überlagern sich diese beiden Banden jedoch derart, daß man im Experiment nur eine einzige Bande - im folgenden Gesamtbande genannt- findet (Abb.5).

Im folgenden wird nun angenommen, daß die experimentell bestimmte Frequenzlage dieser einzigen Absorptionsbande bei den hoch konzentrierten (nahezu gesättigten) Lösungen

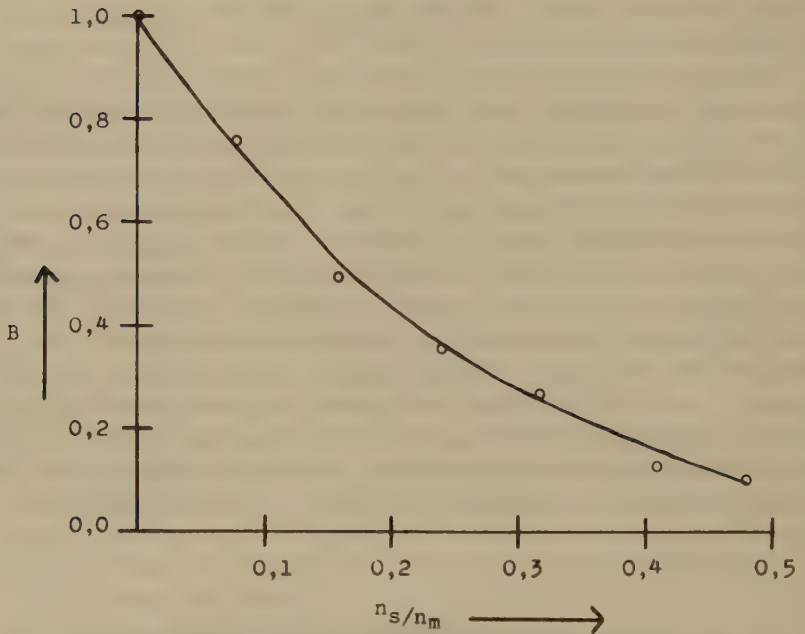


Abb.14: Verteilung des Methanols auf die beiden Strukturen in Lösungen von LiClO_4 in Methanol.

B = Bruchteil an der Gesamtmenge des Methanols, der noch in der Struktur des reinen Methanols vorliegt.

n_s/n_m = Verhältnis aus der Molzahl des Salzes und der Gesamt-molzahl des Methanols.

(Vgl. auch die Erläuterungen im Text.)

in guter Näherung identisch ist mit der Frequenzlage des Methanols in der Solvatstruktur. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß diese Annahme konsistent ist mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen und mit den in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen über die Struktur der untersuchten Lösungen.

Da sich diese Annahme nicht nur auf die Sättigungskonzentration, sondern auch auf Konzentrationen in der Nähe der Sättigungskonzentration bezieht, wird man als einfachste Anwendung folgern, daß bei diesen hoch konzentrierten Lösungen die Frequenzlage der OH-Valenzschwingungsbande unabhängig von der Salzkonzentration ist. Diese Folgerung ist in der Tat näherungsweise erfüllt, indem die Kurven in den Abbildungen 6, 7 und 8 bei hohen Konzentrationen nur wenig gegen die Abszisse geneigt sind. Eine Ausnahme bilden die Kurven der CaCl_2 - und CaBr_2 -Lösungen, bei denen die Annahme, um die es hier geht, dann auch nicht erfüllt sein wird. Im übrigen zeigt das Beispiel der CaCl_2 - und CaBr_2 -Lösungen, daß es tatsächlich notwendig ist, die Konzentrationsabhängigkeit der OH-Valenzschwingungsbande zu studieren und daß man sich nicht etwa nur auf die gesättigten Lösungen beschränken kann.

Als zweite Anwendung legt die obige Annahme, daß bei den hoch konzentrierten Lösungen die Frequenzlage der Gesamtbande gleich der Frequenzlage der Solvatstrukturbande ist, folgendes Experiment nahe: Man kann die Absorptionsbande der Methanolstrukturen, wie sie im reinen Methanol und in geringerer Konzentration auch noch in den Salzlösungen vorliegen, in bekannter Weise dadurch kompensieren, daß man bei der Messung in den Meßstrahl die Küvette mit der hoch konzentrierten Salzlösung und in den Vergleichsstrahl eine Küvette mit reinem Methanol setzt. Man erhält auf diese Weise isoliert die Absorptionsbande (Abb. 15) des in der Solvatstruktur eingebauten Methanols mit einer Frequenzlage, die, wenn die obige Annahme richtig ist, gleich der Frequenzlage der ohne Kompensation gemessenen Gesamtbande (Abb. 5) sein sollte. Um dieses Experiment durchführen zu können, muß man jedoch wissen, in welcher Konzentration die Methanolstrukturen in der Salzlösung noch vorhanden sind. Wie in den späteren Abschnitten begründet wird, legen die Meßergebnisse im Falle der NaJ-Lösungen eine Solvatstruktur der Zusammensetzung $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ nahe. Da in der gesättigten Lösung etwa 6 Mole CH_3OH auf ein Mol NaJ kommen, liegt hier noch die Hälfte des Methanols in der Form der Metha-

nolstrukturen vor. Zusätzlich hat man noch zu beachten, daß die Gesamtvolumenkonzentration an CH_3OH , wie man Dichtemessungen entnimmt, in der NaJ -Lösung um den Faktor 0,883 geringer ist als in der reinen Flüssigkeit. Es ergibt sich daraus für die beiden Küvetten ein Schichtdickenverhältnis von 0,441. Tatsächlich wurde die Messung mit folgenden experimentellen Daten durchgeführt:
 Schichtdicke der gesättigten NaJ -Lösung im Meßstrahl: $5,35 \mu \pm 3\%$
 Schichtdicke des reinen CH_3OH im Vergleichsstrahl : $1,88 \mu \pm 4\%$
 Schichtdickenverhältnis: 0,35

Es wurden also nur 80% der Absorptionsbande der Methanolstrukturen kompensiert. Da der Extinktionskoeffizient der Methanolstrukturen (reines Methanol) ebenfalls gemessen wurde, kann man die fehlenden 20% noch rechnerisch berücksichtigen und erhält so in Abbildung 15 isoliert die Bande der Solvatstruktur.

Frequenzlage der Solvatstrukturbande (Abb.15): 3416 cm^{-1}

Frequenzlage der Gesamtbande (Abb.5): 3408 cm^{-1}

Es ergibt sich also eine recht gute Uebereinstimmung der Frequenzlage der Solvatstrukturbande mit der Frequenzlage der Gesamtbande. Allerdings darf man dieses Ergebnis nicht überbewerten. Denn erstens stecken in dem geschilderten Verfahren einige Idealisierungen, und zweitens wurde als bekannt vorausgesetzt die Zusammensetzung ($\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$) der Solvatstruktur. Diese Zusammensetzung wird aber im folgenden erst unter anderem aus der Annahme, daß die Frequenzlage der Gesamtbande gleich der Frequenzlage der Solvatstrukturbande ist, hergeleitet. Das geschilderte Experiment zeigt also streng genommen nicht mehr, als daß die Meßergebnisse, die daraus hergeleitete Struktur und die bei dieser Herleitung gemachten Annahmen in sich konsistent sind.

Die Art und Weise, wie sich die beiden Teilbanden der Methanolstrukturen bzw. der Solvatstruktur zu der im Experiment gemessenen Gesamtbande zusammensetzen, soll hier noch durch eine kleine Rechnung veranschaulicht werden. Man kann den Extinktionskoeffizienten ϵ der beiden Teilbanden jeweils in der Umgebung der Wellenzahl ν_0 maximaler Absorption durch den Ansatz

$$(\text{VIII},1) \quad \epsilon = \epsilon_0 + a(\nu - \nu_0)^2 \quad \text{mit } a < 0$$

approximieren. In Abbildung 16 auf Seite 36 ist das für die Bande des reinen Methanols und für die Solvatstrukturbande (Abb. 15) durchgeführt worden. Man erhält daraus für das reine Methanol

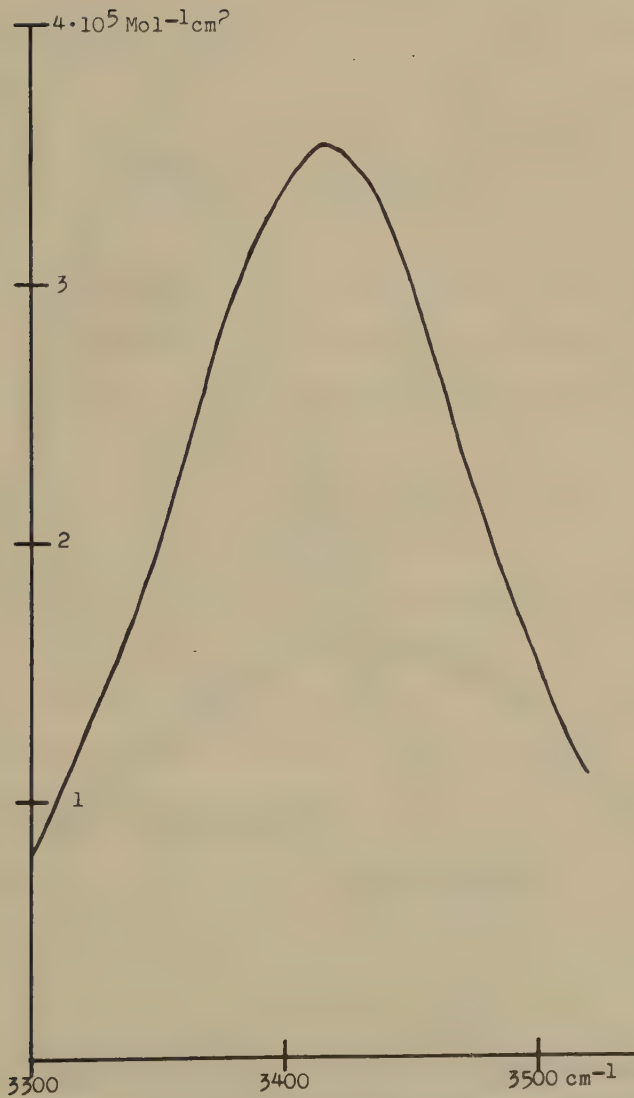


Abb.15: Solvatstrukturbande einer nahezu gesättigten NaJ-Lösung in Methanol ($n_s/n_m = 0,159$). Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

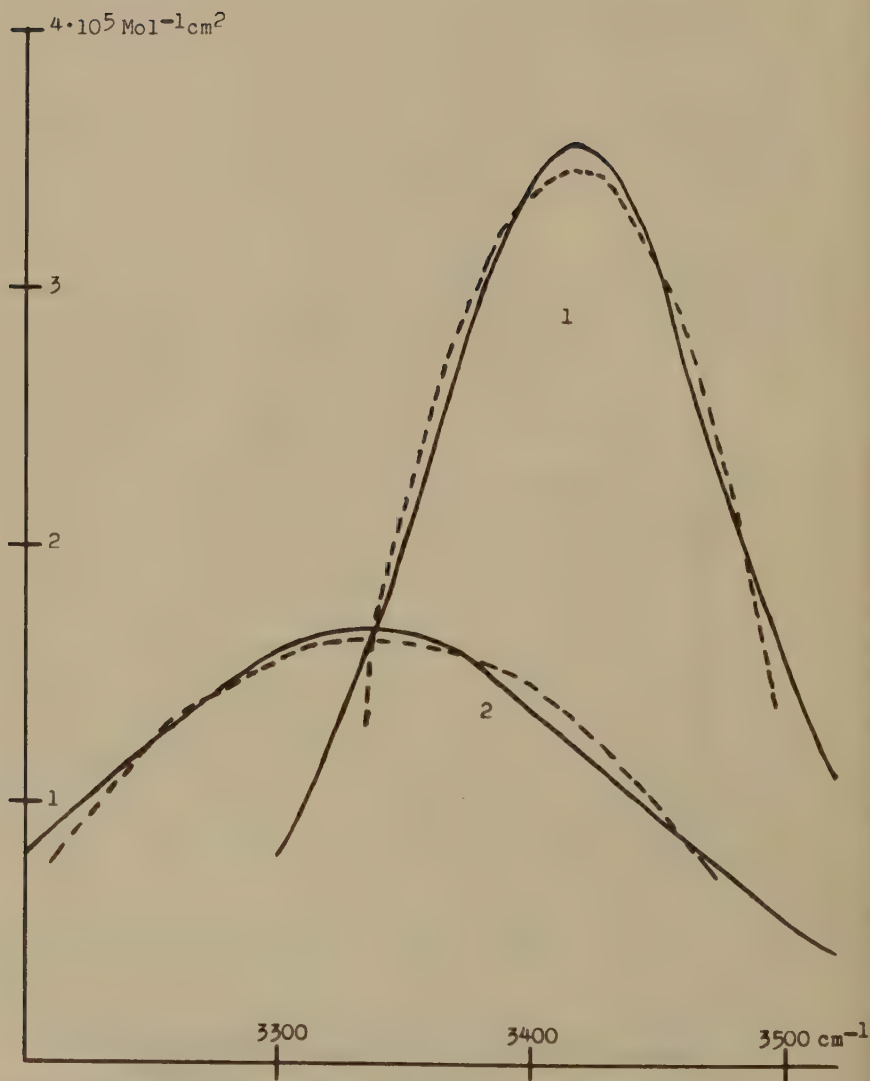


Abb.16: Approximation der Teilbanden durch einen quadratischen Ansatz
 Solvatstrukturbande 1 ausgezogen; Methanolstrukturbande 2 ausgezogen;
 Approximation nach (VIII,1) gestrichelt.

Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

(Methanolstrukturbande) die Konstanten:

$$\epsilon_{om} = 1,64 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad a_m = -5,2 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^4,$$

für die Solvatstrukturbande:

$$\epsilon_{os} = 3,44 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad a_s = -31,5 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^4$$

Da in dem Bereich zwischen den beiden Wellenzahlen maximaler Absorption die beiden Teilbanden durch die beiden Approximationen befriedigend beschrieben werden (Abb.16), erhält man für die Extinktion E_g der Gesamtbande in diesem Bereich:

$$\begin{aligned} \text{(VIII,2)} \quad E_g &= c_m \epsilon_m + c_s \epsilon_s \\ &= c_m a_m (\nu - \nu_{om})^2 + c_s a_s (\nu - \nu_{os})^2 + c_m \epsilon_{om} + c_s \epsilon_{os} \end{aligned}$$

mit c_m = Volumenkonzentration des Methanols, das in den Methanolstrukturen vorliegt,

c_s = Volumenkonzentration des Methanols, das in die Solvatstruktur eingebaut ist.

Hier wie im folgenden bezieht sich

der Index m auf die Methanolstrukturen

der Index s auf die Solvatstruktur

der Index g auf die Gesamtbande.

Durch Addition und Subtraktion einer quadratischen Ergänzung erhält man aus (VIII,2):

$$\text{(VIII,3)} \quad E_g = A_g (\nu - \nu_{og})^2 + E_{og} \quad \text{mit}$$

$$\text{(VIII,4)} \quad A_g = c_m a_m + c_s a_s$$

$$\text{(VIII,5)} \quad \nu_{og} = \frac{c_m a_m \nu_{om} + c_s a_s \nu_{os}}{c_m a_m + c_s a_s}$$

$$\text{(VIII,6)} \quad E_{og} = c_m \epsilon_{om} + c_s \epsilon_{os} + \frac{c_m c_s a_m a_s (\nu_{os} - \nu_{om})^2}{c_m a_m + c_s a_s}$$

Die Gesamtbande wird also nach (VIII,3) wieder durch eine quadratische Form beschrieben, und es ist damit erklärt, warum sich die äußere Form der OH-Valenzschwingungsbande bei Zusatz von Salzen qualitativ nicht ändert und warum insbesondere keine Aufspaltung in zwei Banden auftritt. Die Rechnung war nämlich in dieser Form nur möglich, weil man wegen der großen Halbwertsbreite der beiden Teilbanden für den Ueberlappungsbereich in (VIII,1) die Glieder höherer Ordnung, z.B. Glieder mit $(\nu - \nu_o)^4$ oder $(\nu - \nu_o)^6$ vernachlässigen konnte. Wenn man diese Glieder

noch hinzunehmen muß, dann können sich natürlich auch "Schultern" oder eine Aufspaltung ergeben. Es wird also immer dann keine Aufspaltung eintreten, wenn die Wellenzahl maximaler Absorption der einen Teilbande noch in den Bereich der Halbwertsbreite der anderen Bande fällt, so daß (VIII,1) eine brauchbare Approximation darstellt; dieser letzte Fall ist, wie Abbildung 16 zeigt, hier realisiert.

Mit Hilfe von (VIII,5) kann man den relativen Fehler abschätzen, der sich ergibt, wenn man die Wellenzahldifferenz ($\nu_{om}-\nu_{os}$) von Methanolstrukturbande und Solvatstrukturbande ersetzt durch die Wellenzahldifferenz ($\nu_{om}-\nu_{og}$) von Methanolstrukturbande und Gesamtbande. Wie oben (Seite 33) begründet wurde, verteilt sich das Methanol in den gesättigten Lösungen zu gleichen Teilen auf die Methanolstrukturen und die Solvatstruktur, d.h. es gilt: $c_m = c_s$. Es folgt nach (VIII,5):

$$(VIII,7) \quad \frac{\nu_{og} - \nu_{os}}{\nu_{om} - \nu_{os}} = \frac{a_m}{a_m + a_s}$$

Mit den auf Seite 37 angegebenen Werten für a_m und a_s erhält man

$$\text{daraus:} \quad \frac{\nu_{og} - \nu_{os}}{\nu_{om} - \nu_{os}} = 14\% \quad \text{Experimentell wurde mit dem}$$

Kompensationsverfahren ermittelt (Seite 34):

$$\frac{\nu_{og} - \nu_{os}}{\nu_{om} - \nu_{os}} = \frac{3408 - 3416}{3341 - 3416} = 10\%$$

Der Unterschied zwischen den beiden Werten resultiert aus der Unsicherheit der beiden benutzten Approximationen (VIII,1). Im übrigen ist natürlich auch anschaulich klar: Wenn man einer relativ breiten Bande eine schmale Bande überlagert, dann wird die Frequenzlage der Gesamtbande überwiegend von der schmalen Bande bestimmt.

Wenn die Solvatstrukturbanden der anderen Halogenidlösungen die gleiche Bandenform - d.h. nach (VIII,1) das gleiche a_s - wie die Solvatstrukturbande der NaJ-Lösung haben, dann ergibt sich nach (VIII,7) auch für diese Lösungen der gleiche relative Fehler von 10 bis 14% für ($\nu_{om} - \nu_{os}$), wenn man ($\nu_{om} - \nu_{os}$) durch ($\nu_{om} - \nu_{og}$) ersetzt. Der gleiche relative Fehler ergibt sich nach (VIII,5) dann auch, wenn man die Wellenzahldifferenz ($\nu_{os1} - \nu_{os2}$)

für die Solvatstrukturbanden zweier verschiedener Lösungen ersetzt durch die Wellenzahldifferenz ($\nu_{og1} - \nu_{og2}$) der jeweiligen Gesamtbanden; nach (VIII,5) mit $c_m = c_s$:

$$(VIII,8) \quad \frac{(\nu_{og1} - \nu_{og2}) - (\nu_{os1} - \nu_{os2})}{\nu_{os1} - \nu_{os2}} = \frac{a_m}{a_m + a_s} = 10 \text{ bis } 14\%$$

Zur Erläuterung sei noch hinzugefügt, daß der Verfasser für die Erdalkalihalogenidlösungen eine Solvatstruktur der Zusammensetzung $BaJ_2 \cdot 6CH_3OH$ annimmt (vgl. Abschnitt XVIII), so daß auch hier für die gesättigten Lösungen die Beziehung $c_m = c_s$ näherungsweise erfüllt ist, da diese gesättigten Lösungen etwa halb so konzentriert sind wie die gesättigten Lösungen der Alkalihalogenide (Zusammensetzung der Solvatstruktur $NaJ \cdot 3CH_3OH$). Aus (VIII,8) erhält man die folgende Korrekturtabelle:

Tabelle 3

Wellenzahldifferenz
für die Gesamtbanden der
gesättigten Lösungen
aus Abb.6, 7 und 8
 $\nu_{og1} - \nu_{og2}$

Wellenzahldifferenz
für die Banden der
Solvatstruktur
aus den Werten der
1.Spalte nach (VIII,8)
 $\nu_{os1} - \nu_{os2}$

NaJ-LiJ	29 cm ⁻¹	33 cm ⁻¹
BaJ ₂ -CaJ ₂	39	43
BaJ ₂ -SrJ ₂	14	16
SrJ ₂ -CaJ ₂	25	27
NaJ-CaJ ₂	68	76
NaJ-SrJ ₂	43	49
NaJ-BaJ ₂	29	33
LiJ-CaJ ₂	39	43
LiJ-SrJ ₂	14	16
LiJ-BaJ ₂	0	0
LiBr-SrBr ₂	3	3
LiCl-SrCl ₂	-9	-10
LiJ-LiCl	58	64
LiJ-LiBr	35	39

Fortsetzung auf Seite 40

Tabelle 3 (Fortsetzung von Seite 39)

	$\nu_{\text{ogl}} - \nu_{\text{og2}}$	$\nu_{\text{osl}} - \nu_{\text{os2}}$
LiBr-LiCl	23 cm ⁻¹	25 cm ⁻¹
SrJ ₂ -SrCl ₂	35	38
SrJ ₂ -SrBr ₂	24	26
SrBr ₂ -SrCl ₂	11	12

Absolutwerte für
die Gesamtbande
aus Abb.6, 7 und 8

Absolutwerte für die
Solvatstrukturbande
den Werten der 1.Spalte

	ν_{og}	ν_{os}
LiCl	3321 cm ⁻¹	3319 cm ⁻¹
LiBr	3344	3344
LiJ	3379	3383
NaJ	3408	3416
SrCl ₂	3330	3329
SrBr ₂	3341	3341
SrJ ₂	3365	3367
CaJ ₂	3340	3340
BaJ ₂	3379	3383

Der Unterschied zwischen den beiden Zahlenkolonnen in Tabelle 3 ist für das folgende ohne Bedeutung. Es kam in diesem Abschnitt vor allem darauf an zu zeigen, daß die Zuordnung der Frequenzlage der Gesamtbande zur Frequenzlage der Solvatstrukturbande bei den hochkonzentrierten Lösungen realistisch ist. Es wurde in diesem Abschnitt vorausgesetzt, daß man in den Lösungen die Solvatstruktur sinnvoll gegen die Methanolstrukturen abgrenzen kann; eine Diskussion zu dieser Frage wird in Abschnitt XIX gegeben. Für die CaJ₂-Lösung ist in Tabelle 3 der Wert 3340 cm⁻¹ angegeben, der dem Konzentrationsbereich von $n_s/n_m=0$ bis 0,06 entspricht (Abb.8). Im Bereich $n_s/n_m=0,06$ bis 0,08 biegt die Kurve noch einmal nach unten, die CaJ₂-Lösung geht dabei offenbar in die Struktur der CaCl₂- und CaBr₂-Lösungen über, für die der Verfasser eine Assoziatstruktur mit niedrigerer Solvatationszahl (CaJ₂·2CH₃OH ?) vermutet.

IX Zur Struktur der konzentrierten Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen in Methanol Teil I

Wie man den Abbildungen 6, 7 und 8 entnimmt, verändert sich die Lage der OH-Valenzschwingungsbande der Halogenidlösungen bei Variation des Kations (CaJ_2 - BaJ_2 - NaJ) und ebenso bei Variation des Anions (LiCl - LiJ) nicht unerheblich. Man wird daher vermuten, daß in diesen Lösungen die Kationen und Anionen der OH-Gruppe des Methanols direkt benachbart sind. Sicherstellen läßt sich diese Vermutung folgendermaßen: Für den Fall, daß die Ionen der OH-Gruppe nicht direkt benachbart sind, können sie die Frequenzlage der OH-Schwingung nur auf Grund ihrer weitreichenden elektrostatischen Kräfte beeinflussen. Mit der in den folgenden Abschnitten entwickelten elektrostatischen Theorie rechnet man jedoch für diese der OH-Gruppe nicht direkt benachbarten Ionen Wellenzahlverschiebungen aus (Spalte 1 in der folgenden Tabelle 4), die sehr viel kleiner sind als die tatsächlich bei den gesättigten Lösungen beobachteten Verschiebungen (Spalte 2 in Tabelle 4).

Tabelle 4

	Theorie	Experiment
NaJ-LiJ	6 cm^{-1}	33 cm^{-1}
$\text{BaJ}_2\text{-CaJ}_2$	10	43

(Die Rechnung wird am Ende des Abschnittes XV nachgeholt.)

Man könnte noch daran denken, daß die Ionen primär die Frequenzlage der OH-Valenzschwingungsbande gar nicht beeinflussen, sondern daß sie primär nur die Flüssigkeitsstruktur des Methanols derart verändern, daß daraus die beobachteten Wellenzahlverschiebungen resultieren. Wie das Beispiel der LiClO_4 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen jedoch zeigt (Abschnitt VII), behält die Bande , die den Strukturen des reinen Methanols zuzuordnen ist, auch in hoch konzentrierten Salzlösungen die Frequenzlage des reinen Methanols von 3341 cm^{-1} bei, so daß auch diese Möglichkeit ausscheidet.

Als erstes Ergebnis ergibt sich mithin aus den Meßwerten und der im folgenden entwickelten elektrostatischen Theorie, daß die Ionen der OH-Gruppe des Methanols direkt benachbart sind. Das

führt auf die in den Abbildungen 17 bis 20 schematisch dargestellten Strukturen. (Daß die OH-Bindung des Methanols gegen die CO-Bindung gewinkelt ist, weiß man aus Untersuchungen über das Rotationsspektrum des Methanols (17, S. 334). Die in den Abbildungen angedeutete Ladungsverteilung in der OH-Gruppe ist insbesondere aus Arbeiten über die Wasserstoffbrückenbindung bekannt (18).)

Für die Strukturen der Abbildungen 17 und 18 wird im folgenden eine Wellenzahlverschiebung gegenüber dem gasförmigen Methanol von -127 cm^{-1} bzw. -143 cm^{-1} errechnet (Tabelle 10 Abschnitt XV), was in den konzentrierten Lösungen zu einer Aufspaltung der OH-Valenzschwingungsbande führen müßte (Absolutwert für Abb.17: 3556 cm^{-1} , Absolutwert für Abb.18: 3540 cm^{-1} , reines flüssiges Methanol: 3341 cm^{-1}). Diese Aufspaltung wird nicht beobachtet, und es scheiden somit die Strukturen der Abbildungen 17 und 18 aus. Für die Strukturen der Abbildungen 19 und 20 gibt die Theorie vernünftige Wellenzahlwerte der OH-Valenzschwingung (Tabellen 10, 11 und 12 in Abschnitt XV). Allerdings geben diese Strukturen für die Differenzwerte zwischen den gesättigten Alkalilösungen einerseits und den entsprechenden Erdalkalilösungen andererseits keine befriedigende Resultate (Tabelle 12 Abschnitt XV). Wie in Abschnitt XVI ausgeführt wird, muß man daher den Einfluß der nicht direkt benachbarten Ionen mit berücksichtigen, diese Ionen wären jedoch im Falle der Abbildung 20 so weit entfernt, daß sie für eine Erklärung der Differenzwerte zwischen Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen nicht in Frage kommen. Es bleibt also als erste Näherung die Struktur der Abbildung 19, für die in den folgenden Abschnitten die Frequenz der OH-Valenzschwingung berechnet werden soll. Die Struktur der Abbildung 19 hat F.S.Larkin auch aus Elektronenspektren des CH_3OH erschlossen (20).

X Elektrostatische Theorie für die Wellenzahlverschiebung der OH-Valenzschwingungsbande unter dem Einfluß benachbarter Ionen Teil I

In den folgenden Abschnitten soll die Wellenzahl der OH-Valenzschwingungsbande berechnet werden für die Struktur der Abbildung 19, die im vorhergehenden Abschnitt als erste Näherung ermittelt wurde. Die Ueberlegungen zur Struktur der Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen werden dann im Abschnitt XVI wieder

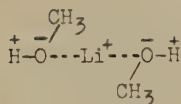


Abb.17

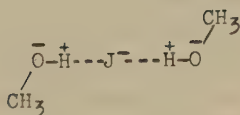


Abb.18

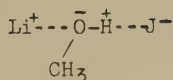


Abb.19

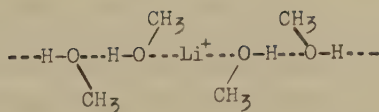


Abb.20

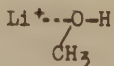
Abb.17 bis 20: Mögliche Solvatstrukturen. Es soll hier nur die Verknüpfung der Ionen mit der OH-Gruppe schematisch dargestellt werden; es werden i.a. natürlich noch mehr OH-Gruppen, als in den Abbildungen dargestellt, an ein herausgegriffenes Ion gebunden sein. In Abschnitt XIV auf Seite 64 und 65 wird die Frage behandelt, wie das Schwingungspotential der OH-Gruppe von der genauen Lage der Ionen abhängt.

aufgenommen.

Bei einer Eigenschwingung eines Moleküls schwingen im allgemeinen alle Atome mit. (Einzelne Atome können aus Symmetriegründen dabei auch in Ruhe bleiben.) Im Falle der Wasserstoffschwingungen kann man jedoch wegen der kleinen Masse des Wasserstoffatoms näherungsweise davon ausgehen, daß nur das Wasserstoffatom schwingt, während die umgebenden schweren Atome in Ruhe bleiben (vgl. dazu (17, S.195) und (19)). Man hat bei den hier betrachteten Lösungen auch an die Kopplung der einzelnen OH-Oszillatoren zu denken; diese Kopplung geht jedoch über dazwischen liegende schwere Atome und über die vergleichsweise kleinen intermolekularen Kräfte, die zwischen den Ionen und den Methanalmolekülen wirksam sind. Es wird daher diese Kopplung im folgenden vernachlässigt, und es wird der Theorie ein einzelner OH-Oszillator zu Grunde gelegt.

Bei der Berechnung der Absorptionsfrequenzen dieses OH-Oszillators kommt es zunächst darauf an, die potentielle Energie des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit von der Auslenkung aus der Ruhelage zu finden; das Termsystem des Oszillators kann man dann aus der Schrödinger-Gleichung für die Bewegung des H-Atoms berechnen. Der konsequente Weg, diese potentielle Energie zu finden, besteht nach Born und Oppenheimer (21) darin, daß man zunächst bei festen Abständen der Atomkerne die Energieeigenwerte des Elektronensystems aufsucht; der tiefste Eigenwert ist, wie alle anderen Eigenwerte auch, eine Funktion der Kernkoordinaten und stellt die gesuchte potentielle Energie der Kernbewegung dar.

Dieser Weg soll näherungsweise beschritten werden. Ausgegangen wird dabei von den Elektroneneigenfunktionen und den Energieeigenwerten des isolierten CH_3OH und des isolierten Kations. Bei Annäherung dieser beiden Gebilde ergibt sich zusätzlich eine Störungsenergie E_{St} , die sich z.B. nach der Methode der Valenzstrukturen errechnet als die Summe aus einem Coulomb-Integral und mehreren Austausch-Integralen (vgl. z.B. (22, S.157)):



$$(X,1) \quad E_{\text{St}} = E - E_{\text{OK}} - E_{\text{OM}} = C + S$$

E_{OK} = Tiefster Energieeigenwert des Kations

E_{OM} = Tiefster Energieeigenwert des isolierten CH_3OH

E = Energieeigenwert des zusammengesetzten Gebildes

C = Coulomb-Integral (Elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung im Kation mit der Ladungsverteilung im CH_3OH)

S = Summe der Austausch-Integrale

In (X,1) ist vorausgesetzt, daß nur eine Valenzstruktur wesentlich ist. Der Absolutwert von E_{St} aus (X,1) ist für das folgende ohne Bedeutung; es interessiert in erster Linie die Abhängigkeit des E_{St} von der Lage des Wasserstoffatoms, d.h. es interessieren die Größen $\frac{\partial E_{St}}{\partial r}$ und $\frac{\partial^2 E_{St}}{\partial r^2}$, wo r der Abstand des H-Atoms vom O-Atom ist. Die Abhängigkeit des E_{OM} vom Abstand r ist aus Ultrarotmessungen am gasförmigen CH_3OH bekannt (Abschnitt XI). E_{OK} ist natürlich unabhängig von r .

Die Austausch-Integrale sind über den Bereich zu erstrecken, wo sich die beiden ϕ -Funktionen des Kations und des CH_3OH durchdringen (in Abb.21 schraffiert); das Coulombintegral enthält ebenfalls einen Anteil aus diesem Ueberlappungsbereich. Abbildung 21 gibt eine sehr vereinfachte, schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse:

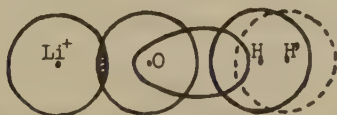


Abb.21. Der punktierte Kreis soll die ϕ_{1s} -Funktion des Wasserstoffs andeuten im Falle des aus der Ruhelage ausgelenkten H-Atoms (H').

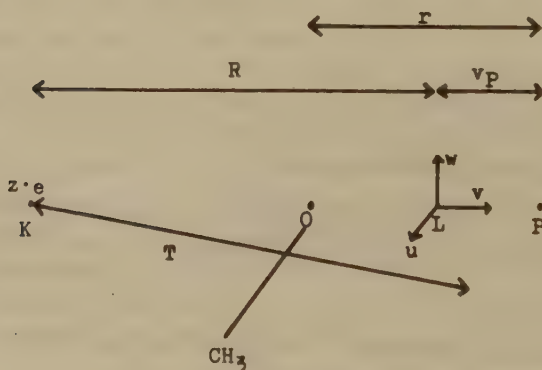
Die ϕ -Funktion für die Elektronen des CH_3OH wird im Ueberlappungsbereich weitgehend durch die Lage des O-Atoms festgelegt, und es sind die Einelektronenfunktionen der OH-Valenzelektronen im Ueberlappungsbereich klein. Daher wird sich bei einer Variation der Lage des H-Atoms die ϕ -Funktion für die Elektronen des CH_3OH im Ueberlappungsbereich praktisch nicht ändern, und es wird sich somit auch der Wert der Austausch-

Integrale, die ja nur über den Ueberlappungsbereich zu erstrecken sind, nicht ändern, d.h. es gilt näherungsweise:

$$(X,2) \quad \frac{\partial S}{\partial r} = 0 \quad (X,3) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} = 0$$

Analoge Beziehungen gelten für den Teil des Coulomb-Integrals, der die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen im Ueberlappungsbereich berücksichtigt. (Der Einfluß des direkt benachbarten Anions in der Struktur der Abbildung 19 läßt sich in gleicher Weise nicht behandeln, eine Diskussion der damit zusammenhängenden Fragen wird in den Abschnitten XIII und XIX gegeben.)

Der Rest des Coulomb-Integrals gibt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des Kations und der Ladungsverteilung im CH_3OH -Molekül außerhalb des Ueberlappungsbereiches; diese Wechselwirkungsenergie ist identisch mit der potentiellen Energie des CH_3OH -Moleküls (ohne den Ueberlappungsbereich) im Felde einer Punktladung, die am Orte des Kationenkerns sitzt, und kann in bekannter Weise in Anteile eines Dipolmomentes, eines Quadrupolmomentes und höherer Momente der Ladungsverteilung im CH_3OH -Molekül zerlegt werden:



Der Punkt L wird in den Abschnitten XVII u. XVIII mit U bezeichnet.

Abb.22

(u,v,w)-Raumfestes Koordinatensystem (Ursprung: L), über dessen genaue Lage weiter unten verfügt wird. $du \cdot dv \cdot dw = d\tau$

O = Sauerstoffkern, K = Kationenkern, P = Proton

$R = \overline{KL}$ $r = \overline{OP}$ $v_P = \overline{LP}$ $T = T(u,v,w)$

$q(u,v,w,r)$ = Ladungsdichte im CH_3OH ohne das Proton P
(Die Ladung der übrigen Kerne ist in q etwa in Form additiver δ -Funktionen enthalten.)

$$(X,4) \quad C = \int \frac{zeq}{T} d\tau + \frac{ze^2}{R+v_p}$$

$$(X,5) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{R} - \frac{v}{R^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{2v^2 - u^2 - w^2}{R^3} + \dots$$

$$(X,6) \quad C = -\frac{ze}{R^2} p + \frac{ze}{R^3} Q + \dots$$

mit dem Dipolmoment $(X,7) \quad p = \int vq d\tau + ev_p$ und

dem Quadrupolmoment $(X,8) \quad Q = \frac{1}{2} \int q(2v^2 - u^2 - w^2) d\tau + ev_p^2$

v_p und q sind Funktionen der Schwingungskordinate X ,

$$(X,9) \quad X = r - r_0,$$

r_0 = Ruhelage des H-Atoms im gasförmigen CH_3OH . Es folgt mit

$$(X,10) \quad p = p_0 + \alpha X + \beta X^2 + \dots, \quad (X,11) \quad \alpha = \frac{dp}{dX}$$

$$\text{und} \quad (X,12) \quad \beta = \frac{1}{2} \frac{d^2 p}{dX^2} :$$

$$(X,13) \quad C = -\frac{ze}{R^2} (p_0 + \alpha X + \beta X^2) + \frac{ze}{R^3} \left(Q_0 + \frac{dQ}{dX} X + \frac{1}{2} \frac{d^2 Q}{dX^2} X^2 \right)$$

Man könnte aus anschaulichen Ueberlegungen daran denken, daß bei der Schwingung des H-Atoms das R ("der Ort des Dipolmoments") mit zu variieren sei. Daß das nicht der Fall ist, sieht man leicht ein, wenn man in $(X,4)$ zunächst die Entwicklung nach der Schwingungskordinate X und dann erst die Entwicklung nach Dipolmoment, Quadrupolmoment usw. vornimmt. Man erhält dann das gleiche Ergebnis, von einer Abhängigkeit des R von X kann aber dann nicht mehr die Rede sein.

Das Dipolmoment p (mit seinen Ableitungen nach X) bleibt bei einer Verschiebung des Koordinatensystems (u,v,w) längs der Verbindungsgeraden zwischen Proton und Sauerstoffkern unverändert (Gesamtladung der Ladungsverteilung gleich null).

Die Größen

$$(X,14) \quad \frac{dQ}{dX} = \frac{1}{2} \int \frac{\partial g}{\partial X} (2v^2 - u^2 - w^2) d\tau + 2ev_{po}$$

$$(X,15) \quad \frac{d^2Q}{dX^2} = \frac{1}{2} \int \frac{\partial^2 g}{\partial X^2} (2v^2 - u^2 - w^2) d\tau + 2e$$

lassen sich dagegen durch eine geeignete Wahl des Koordinatensystems (u,v,w) auf der Geraden OP (Abb.22) zum verschwinden bringen, da in (X,14) und (X,15) die Summanden mit u^2 und w^2 bei einer solchen Variation konstant bleiben. Allerdings ist das i.a. nicht gleichzeitig für $\frac{dQ}{dX}$ und $\frac{d^2Q}{dX^2}$ möglich; man hätte dann für jede der beiden Größen ein gesondertes Koordinatensystem (u,v,w) zu wählen, was möglich ist, da man ja in (X,4) zunächst die Entwicklung nach X und dann erst die Entwicklung nach Dipolmoment, Quadrupolmoment usw. vornehmen kann. Man kann also im folgenden die Glieder mit $\frac{dQ}{dX}$ und $\frac{d^2Q}{dX^2}$ in (X,13) weglassen, wenn man das Koordinatensystem (u,v,w) geeignet wählt, und man kommt so zu einer Aussage über die Lage dieses Koordinatensystems.

Nach Ausweis von (X,14) und (X,15) werden $\frac{dQ}{dX}$ und $\frac{d^2Q}{dX^2}$ klein, wenn man das Koordinatensystem (u,v,w) dorthin legt, wo die Ableitungen von q nach X groß sind und v_{po} klein ist. Das ist in der Umgebung des Protons der Fall, und es scheint dem Verfasser sinnvoll anzunehmen, daß das Koordinatensystem (u,v,w) , aus

$$(X,16) \quad \frac{dQ}{dX} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d^2Q}{dX^2} = 0 \quad \text{bestimmt,}$$

zwischen dem Proton und dem Sauerstoffatom liegt mit einem Wert für v_{po} zwischen null und $1/4 r_o$ (Abb.22, r_o und v_{po} beziehen sich auf die Ruhelage des H-Atoms im gasförmigen CH_3OH). Wenn nun das Koordinatensystem (u,v,w) definitiv einen Abstand $v_{po} = 1/8 r_o$ vom Proton hat, so ergibt sich für seine Lage daraus eine Unsicherheit von $\pm 1/8 r_o$. Da sich die Abstände R der Ionen von der OH-Gruppe auf den Ursprung dieses Koordinatensystems beziehen ((X,5) und Abb.22), ergibt sich daraus auch für die R-Werte eine Unsicherheit von $\pm 1/8 r_o$. Man hat also mit dieser Ueberlegung die Unsicherheit, die durch Vernachlässigung der

Glieder mit $\frac{dQ}{dX}$ und $\frac{d^2Q}{dX^2}$ in (X,13) entsteht, transponiert in eine Unsicherheit der R-Werte, die man abschätzen kann: Die R-Werte betragen etwa 3 Å (Abschnitt XIV), r_0 beträgt 0,96 Å (40), d.h.

$$R \pm 1/8 \cdot r_0 = 3 \text{ Å} \pm 0,12 \text{ Å} \quad (X,17) \quad R = 3 \text{ Å} \pm 4\%$$

Da R quadratisch in die Rechnung eingeht ((X,13) und Abschnitt XIII), ergibt sich für das Endergebnis eine Unsicherheit von $\pm 8\%$.

Unter Vernachlässigung der Glieder mit $\frac{dQ}{dX}$ und $\frac{d^2Q}{dX^2}$ und unter Weglassung aller additiven Konstanten, die von der Schwingungskordinate X unabhängig sind, erhält man durch Einsetzen von (X,13), (X,2) und (X,3) in (X,1) die potentielle Energie des Wasserstoffatoms V in Abhängigkeit von der Schwingungskordinate X:

$$(X,18) \quad V = V_0 - \frac{ze}{R^2} (\alpha X + \beta X^2)$$

$$\text{Umbezeichnung: } E = V \quad E_{0M} = V_0$$

XI Die potentielle Energie für die OH-Valenzschwingung im gasförmigen CH3OH

Die potentielle Energie $V_0(X)$ des H-Atoms im gasförmigen CH3OH läßt sich näherungsweise darstellen in der Form:

$$(XI,1) \quad V_0(X) = \frac{k}{2} X^2 + c X^3 \quad (\text{vgl. (23, S.49)})$$

Die Schrödinger-Gleichung für die OH-Schwingung im gasförmigen CH3OH lautet mithin:

$$(XI,2) \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dX^2} + \left(\frac{k}{2} X^2 + c X^3 \right) \psi = E \psi$$

Im Falle $c=0$ läßt sich diese Gleichung geschlossen lösen (24, S.144) mit den Energieeigenwerten

$$(XI,3) \quad F_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

und den Eigenfunktionen (XI,4) $\varphi_n(X) = H_n\left(\frac{X}{X_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{X^2}{2X_0^2}\right)$

$$(XI,5) \quad v_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (XI,6) \quad X_0 = \left(\frac{\hbar}{4\pi^2 m v_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Die Hermiteschen Polynome $H_n(y)$ enthalten die Normierungsfaktoren. Für das folgende benötigt man noch die Matrixelemente der Schwingungskordinate X in der Energiedarstellung (24, S.150):

$$(XI,7) \quad (X)_{pq} = \int \varphi_p X \varphi_q dX = X_0 \left\{ \left(\frac{q}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{q-1,p} + \left(\frac{q+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{q+1,p} \right\}$$

Daraus errechnet man durch Matrizenmultiplikation:

$$(XI,8) \quad (X^2)_{pq} = \int \varphi_p X^2 \varphi_q dX \\ = X_0^2 \left\{ \left(\frac{q(q-1)}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p,q-2} + (q+1/2) \delta_{p,q} + \left(\frac{(q+2)(q+1)}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p,q+2} \right\}$$

$$(XI,9) \quad (X^3)_{pq} = \int \varphi_p X^3 \varphi_q dX \\ = X_0^3 \left\{ \left(\frac{(p+3)(p+2)(p+1)}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p+3,q} + \left(\frac{9}{8}(p+1)^3\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p+1,q} \right. \\ \left. + \left(\frac{9}{8}p^3\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p-1,q} + \left(\frac{(p-2)(p-1)p}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{p-3,q} \right\}$$

Das Korrekturglied cX^3 in (XI,2) wird durch eine Störungsrechnung berücksichtigt - den Formalismus einer solchen Störungsrechnung findet man z.B. bei Blochinzew (24, S.231) - und es ergibt sich für die Energieeigenwerte der Gleichung (XI,2) in 1. und 2. Näherung:

$$(XI,10) \quad E_n = \hbar v_0 \left\{ n + \frac{1}{2} - \frac{15}{4} L^2 (n^2 + n + \frac{11}{30}) \right\} \quad (24, S.248)$$

und für die Zustandsfunktionen ϕ als Linearkombinationen der φ_n aus (XI,4) in 1. und 2. Näherung:

$$(XI,11) \quad \varphi_0 = f_0 \left\{ \varphi_0 - L \left(\left(\frac{9}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_1 + \left(\frac{1}{12} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_3 \right) + \right. \\ \left. + L^2 \left(\frac{27}{8} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_2 + \frac{7}{8} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_4 + a_{06} \varphi_6 \right) \right\}$$

$$(XI,12) \quad \varphi_1 = f_1 \left\{ \varphi_1 + L \left(\left(\frac{9}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_0 - 3 \varphi_2 - \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_4 \right) + \right. \\ \left. + L^2 (a_{13} \varphi_3 + a_{15} \varphi_5 + a_{17} \varphi_7) \right\}$$

$$(XI,13) \quad \varphi_2 = f_2 \left\{ \varphi_2 + L \left(3 \varphi_1 - \left(\frac{243}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_3 - \left(\frac{5}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_5 \right) + \right. \\ \left. + L^2 \left(- \frac{9}{8} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \varphi_0 + a_{24} \varphi_4 + a_{26} \varphi_6 + a_{28} \varphi_8 \right) \right\}$$

$$\text{mit} \quad (XI,14) \quad L = \frac{c \chi_0^3}{h \nu_0}$$

Diejenigen Koeffizienten a_{ij} , die oben zwar aufgeführt sind, deren Zahlenwert aber nicht angegeben ist, sind zwar von null verschieden, sie fallen aber bei der folgenden Rechnung, die im Ergebnis nur Glieder mit L^0 , L^1 und L^2 berücksichtigt, wieder heraus. Die Normierungsfaktoren f_n werden aus der Bedingung $\int \psi_n^2 dx = 1$ berechnet:

$$(XI,15) \quad f_0 = \left(1 + \frac{29}{24} L^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad f_1 = \left(1 + \frac{251}{24} L^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \\ f_2 = \left(1 + \frac{965}{24} L^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Die in den Gleichungen (XI,3) bis (XI,15) zunächst noch unbekannten Konstanten ν_0 und L erhält man aus der Grundfrequenz und den Oberfrequenzen, deren experimentell bestimmte Werte für das gasförmige CH_3OH der Arbeit von F.Oswald (25) entnommen sind; mit den Festsetzungen

$$\Delta_{1n} = E_{n+1} - E_n$$

$$\Delta_{2n} = \Delta_{1n} - \Delta_{1n-1} = (E_{n+1} - E_n) - (E_n - E_{n-1})$$

folgt nämlich aus (XI,10):

$$(XI,16) \quad h \nu_0 = \Delta_{10} - \Delta_{2n}$$

$$(XI,17) \quad L^2 = -\frac{2}{15} \cdot \frac{\Delta_{2n}}{\Delta_{10} - \Delta_{2n}}$$

$$\text{Definition: } G_n = E_n - h\nu_0 \left(\frac{1}{2} - L^2 \frac{2^{11}}{8} \right)$$

Die folgende Tabelle 5 gibt die experimentellen Werte für Δ_{1n} , Δ_{2n} und G_n (c_0 = Lichtgeschwindigkeit):

Tabelle 5

n	$\frac{G_n}{hc_0}$ nach (25)	$\frac{\Delta_{1n}}{hc_0}$	$\frac{\Delta_{2n}}{hc_0}$
0	0	3683 cm ⁻¹	
1	3683 cm ⁻¹	3512	-171 cm ⁻¹
2	7195	3335	-177
3	10530	3170	-165
4	13700	Mittelwert: -171 ± 6	

Mit (XI,16) und (XI,17) und den Werten der Tabelle 5 werden die noch fehlenden Konstanten $h\nu_0$ und L berechnet:

$$(XI,18) \quad h\nu_0 = 7,66 \cdot 10^{-13} \text{ erg} \quad L^2 = 0,592 \cdot 10^{-2}$$

Das Vorzeichen von L ist nach (XI,14) mit dem von c identisch; da $V_0(X)$ in (XI,1) für $X > 0$ weniger stark anwächst als für $X < 0$, gilt $c < 0$ und $L < 0$ (23, S.90). Es folgt:

$$(XI,19) \quad L = -0,0769$$

Durch die Gleichungen (XI,5,6,14,18 und 19) ist nun das $V_0(X)$ in (XI,1) und (X,18) bekannt; auf eine explizite Berechnung der Konstanten k und c wird hier verzichtet, da für das folgende nur die Konstanten $h\nu_0$ und L benötigt werden.

Wie man der Tabelle 5 entnimmt, ist Δ_{2n} nahezu konstant, d.h. unabhängig von n , wie das von (XI,10) gefordert wird. Dieses Ergebnis rechtfertigt den Ansatz (XI,1), wo die Potenzreihenentwicklung nach dem kubischen Glied abgebrochen wurde; höhere Glieder

hätten in (XI,10) noch zu Summanden proportional n^3 , n^4 usw. geführt, die jedoch nach Ausweis der letzten Spalte in Tabelle 5 vernachlässigt werden können. Hier wie im folgenden ist es für das Verständnis nützlich, wenn man sich die "Schwingungsamplitude" S_n des OH-Oszillators vergegenwärtigt, die man etwa durch

$$(XI,20) \quad S_n = \left(\int \varphi_n X^2 \varphi_n dX \right)^{\frac{1}{2}}$$

definieren kann. Es folgt mit (XI,8):

$$(XI,21) \quad S_n = X_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(n + \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 0,095 \text{ \AA}$$

Die Bindungslänge b der OH-Bindung beträgt dagegen etwa $1 \text{ \AA}$, d.h. es ist S_n klein gegen b , was ebenfalls den Ansatz der Gleichung (XI,1) rechtfertigt.

XII Die Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten α und β

Es fehlen jetzt in (X,18) noch die Konstanten α und β , die sich aus den integralen Absorptionen der OH-Valenzgrundschiwingung und der ersten Oberschiwingung bestimmen lassen. Diesem Verfahren liegt der Gedanke zu Grunde, daß es sich in beiden Fällen - bei der Absorption der Strahlung und bei der Wellenzahlverschiebung unter dem Einfluß eines benachbarten Ions - um die Wechselwirkung des CH_3OH -Moleküls mit einem äußeren elektrischen Feld handelt, und daß folglich in beiden Fällen die Wechselwirkungskonstanten die gleichen sein müssen. Mit der Frage, wie das Dipolmoment einer Bindung von der Schwingungskordinate abhängt, haben sich vor allem R.Mecke und Mitarbeiter beschäftigt (19, 25, 26).

Zunächst werden die Ubergangsmomente

$$(XII,1) \quad p_{no} = \int \psi_n p \psi_o dX \quad (p = \text{Dipolmoment in Abhängig-}$$

keit von der Schwingungskordinate X) aus den integralen Absorptionen berechnet mit Hilfe der Beziehung (XII,2) auf der folgenden Seite.

$$(XII,2) \quad p_{no}^2 = \frac{3hc_0}{8\pi^2 N_L} f_i \frac{1}{v} \int \epsilon dv \quad \text{vgl. (23, 26, 25)}$$

$\int \epsilon dv$ = integrale Absorption der betreffenden Absorptionsbande
(ϵ bezogen auf den natürlichen Logarithmus)

v = Wellenzahl der Absorptionsbande

N_L = Loschmidtsche Zahl

c_0 = Lichtgeschwindigkeit

Der Faktor f_i berücksichtigt die Tatsache, daß die Amplitude des elektrischen Lichtfeldes, das auf das einzelne Molekül einwirkt, i.a. nicht identisch ist mit der Amplitude im Vakuum. Die Bestimmung des f_i ist nicht ganz eindeutig. R.Mecke und Mitarbeiter (25, 26, 27) haben sich mit dieser Frage ausführlich auseinandergesetzt und schlagen für die hier verwandten Messungen an hoch verdünnten CH_3OH -Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff $f_i = 1$ vor (26). Die Werte für v und $\int \epsilon dv$, gemessen an hoch verdünnten Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, werden der Literatur entnommen:

1.) Grundschwingung

	v	$\int \epsilon dv \cdot 10^{-6}$
Liddel und Becker (15)	3643 cm^{-1}	4,7 Mol^{-1}cm
Huggins und Pimentel (16)	3640	4,8
Tsubomura (28)	3647	3,3
Der Rechnung zu Grunde gelegt	3643	4,75

2.) 1. Oberschwingung nach Oswald (25):

$v = 7113 \text{ cm}^{-1}$ $\int \epsilon dv = 103000 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}$, ϵ bezogen auf den dekadischen Logarithmus

Nach (XII,2) erhält man daraus:

$$(XII,3) \quad p_{10} = 0,72 \cdot 10^{-19} \text{ elektrostatische Einheiten}$$

$$p_{20} = 1,15 \cdot 10^{-20} \text{ elektrostatische Einheiten}$$

Die hier getroffene Wahl des aus (XII,2) nicht bekannten Vorzeichens von p_{10} und p_{20} wird weiter unten diskutiert (Abschnitt XIII).

Als nächstes wird die Potenzreihenentwicklung (X,10) des Bindungsmomentes p nach der Schwingungskordinate X in (XII,1)

eingetragen:

$$(XII,4) \quad p_{10} = \alpha \int \psi_1 X \psi_0 dX + \beta \int \psi_1 X^2 \psi_0 dX$$

$$p_{20} = \alpha \int \psi_2 X \psi_0 dX + \beta \int \psi_2 X^2 \psi_0 dX$$

Die Integrale werden mit Hilfe der Gleichungen (XI,7,8,11,12,13) berechnet:

$$(XII,5) \quad p_{10} = f_1 f_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{103}{12} L^2\right) \alpha X_0 - f_1 f_0 5 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} L \beta X_0^2$$

$$p_{20} = f_2 f_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} L \alpha X_0 + f_2 f_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{253}{12} L^2\right) \beta X_0^2$$

In diesen beiden Gleichungen für die Unbekannten αX_0 und βX_0^2 sind alle Koeffizienten aus dem vorhergehenden bekannt, und man erhält daraus:

$$(XII,6) \quad \alpha X_0 = \frac{\left(1 + \frac{253}{12} L^2\right) 2^{\frac{1}{2}} f_2 p_{10} + 5 \cdot 2^{\frac{1}{2}} f_1 L p_{20}}{f_0 f_1 f_2 \left(1 + \frac{104}{3} L^2\right)}$$

$$(XII,7) \quad \beta X_0^2 = \frac{-2^{\frac{1}{2}} f_2 L p_{10} + \left(1 + \frac{103}{12} L^2\right) 2^{\frac{1}{2}} f_1 p_{20}}{f_0 f_1 f_2 \left(1 + \frac{104}{3} L^2\right)}$$

Im Nenner von (XII,6) und (XII,7) ist jeweils ein Glied mit L^4 weggelassen. Mit den Zahlenwerten aus (XII,3), (XI,19) und (XI,15) erhält man daraus:

$$(XII,8) \quad \alpha X_0 = 0,93 \cdot 10^{-19} \text{ elektrostatische Einheiten}$$

$$\beta X_0^2 = 2,26 \cdot 10^{-20} \text{ elektrostatische Einheiten}$$

X_0 ist aus (XI,6) und (XI,18) bekannt, für das folgende werden jedoch nur αX_0 und βX_0^2 benötigt.

Man könnte daran denken, daß für die Rechnungen dieses Abschnittes das kubische Glied in der Entwicklung (X,10) noch einen wesentlichen Beitrag liefert, tatsächlich ist das, wie man sich überlegen kann, nicht der Fall. Ebenso trägt übrigens auch der Summand mit p_{20} im Zähler von (XII,6) nur 6% bei; in (XII,7)

dagegen sind die Summanden im Zähler von gleicher Größenordnung.

XIII Elektrostatische Theorie für die Wellenzahlverschiebung der OH-Valenzschwingungsbande unter dem Einfluß benachbarter Ionen Teil II

In der potentiellen Energie (X,18) für die Bewegung des Wasserstoffatoms unter dem Einfluß eines benachbarten Ions sind nun aus den Abschnitten XI und XII alle Größen außer dem von der speziellen Ionensorte abhängigen R bekannt; die Schrödinger-Gleichung für die OH-Schwingung lautet:

$$(XIII,1) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left\{ \frac{k}{2} x^2 + c x^3 - \frac{ze}{R^2} (\alpha x + \beta x^2) \right\} \psi = E \psi$$

Gelöst wird diese Gleichung durch eine Störungsrechnung in 1. und 2. Näherung, wobei von der Lösung ausgegangen wird, die für den Fall $c=0$, $\alpha=0$, $\beta=0$ in den Gleichungen (XI,3,4,5,6) angegeben ist. Man erhält dabei unter Benutzung der Gleichungen (XI,7,8,9)

für die relative Wellenzahlverschiebung $\frac{\nu_a - \nu_g}{\nu_g}$ (ν_g =Wellenzahl des gasförmigen CH_3OH , ν_a =Wellenzahl des CH_3OH unter dem Einfluß eines benachbarten Ions) den folgenden Ausdruck:

$$(XIII,2) \quad \frac{\nu_a - \nu_g}{\nu_g} = -\Lambda \frac{z}{R^2} \quad \text{mit}$$

$$(XIII,3) \quad \Lambda = e \frac{\frac{\beta x_0^2}{\hbar \nu_0} - 3L \frac{\alpha x_0}{\hbar \nu_0}}{1 - \frac{1}{2} L^2}$$

In (XIII,2) ist ein additives Glied proportional $\frac{\beta^2 z^2 e^2}{R^4}$ vernachlässigt worden. Einsetzen der Werte aus (XII,8) und (XI,18,19) ergibt:

$$(XIII,4) \quad \Lambda = 2,9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

Zu den Gleichungen (XIII,2,3) sind folgende Gesichtspunkte erwähnenswert:

1.) Nach Ausweis der Gleichungen (XIII,1,2,3) setzen sich die von verschiedenen Ionen herrührenden Wellenzahlverschiebungen additiv zu einer Gesamtwellenzahlverschiebung zusammen.

2.) In (XIII,3) tritt der Störungsparameter α nur im Produkt mit dem Störungsparameter L bzw. c (XI,14) auf, und man könnte daran denken, dieses Produkt zu vernachlässigen. Tatsächlich sind die beiden Summanden im Zähler von (XIII,3) etwa gleich groß. Diesen Gedanken, daß für die Wellenzahlverschiebung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes die anharmonischen Anteile des Potentials (XI,1) wesentlich sind, hat der Verfasser aus einer Arbeit von N.D.Coggeshall (29) übernommen.

3.) Bei der Berechnung von αX_0 und βX_0^2 wurde $p_{10} > 0$ und $p_{20} > 0$ angenommen. Für die drei übrigen Vorzeichenkombinationen ergeben sich nach (XIII,3) folgende Werte für A :

$p_{10} < 0$	und $p_{20} < 0$	$A = -2,9 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$
$p_{10} < 0$	" $p_{20} > 0$	$A = -0,97$ "
$p_{10} > 0$	" $p_{20} < 0$	$A = +0,97$ "

Die beiden ersten Fälle ($A < 0$) würden nach (XIII,2) eine Wellenzahlerhöhung statt der beobachteten Wellenzahlerniedrigung ergeben und sind daher unrealistisch. Der letzte Wert für A ist um einen Faktor 3 kleiner als der in (XIII,4) angegebene; wenn man mit diesem Wert in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten kommen will, muß man nach (XIII,2) R -Werte annehmen, die um einen Faktor 0,58 kleiner sind als die im folgenden benutzten R -Werte; das liegt aber weit außerhalb des Unsicherheitsbereiches der im folgenden Abschnitt XIV ermittelten R -Werte. Immerhin muß aber festgehalten werden, daß bei der Berechnung des Wertes (XIII,4) $p_{10} > 0$ und $p_{20} > 0$ angenommen wurde.

4.) Bei der Herleitung von (XIII,2,3) wurden die Ableitungen der Austausch-Integrale nach der Schwingungskordinate vernachlässigt (X,2,3). Für die Kationen und die der OH-Gruppe nicht direkt benachbarten Anionen wurde diese Näherung begründet (Abschnitt X). Für das direkt benachbarte Anion (Abb.19) gibt diese Näherung im folgenden brauchbare Resultate; trotzdem ist diese Näherung im Fall des direkt benachbarten Anions nicht unbedenklich. Man hat weiterhin daran zu denken, daß bei der Bindung an das direkt benachbarte Anion kovalente Bindungsanteile

eine Rolle spielen können.

Man kann diese Schwierigkeiten so umgehen, daß man das Assoziat der Abbildung 23

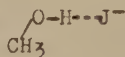


Abb. 23

als gegebene Einheit voraussetzt und daß man dann die Wellenzahlverschiebungen studiert, welche die Kationen und nicht direkt benachbarten Anionen an diesem Assoziat der Abbildung 23 bewirken. Die Gleichungen (XIII, 2 und 3) bleiben dann unverändert bestehen; in (XIII, 3) hat man aber die Molekülkonstanten ($\alpha, \beta, L, h\nu_0$) des Assoziates der Abb. 23 zu verwenden, und nicht etwa die Konstanten des gasförmigen CH_3OH , wie das bei der Berechnung des Wertes in (XIII, 4) getan wurde. Diese Konstanten sind nicht bekannt, u.a. weil sich die Solvatstrukturbande der 1.OH-Oberschwingung nicht isolieren läßt (vgl. Abschnitt VI). Immerhin stimmen im Abschnitt XV die mit dem A-Wert aus (XIII, 4) berechneten und die experimentellen Werte befriedigend überein, so daß offenbar der Wert aus (XIII, 4) in etwa die richtige Größe trifft.

Andererseits weiß man, daß sich bei Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in der Struktur der Abb. 23 die experimentellen Werte, aus denen die Konstanten $\alpha, \beta, h\nu_0, L$ berechnet werden, recht erheblich ändern können: Die integrale Absorption der OH-Valenzgrundschwingungsbande kann bei Ausbildung einer Brückenbindung stark zunehmen (15, 28); die integrale Absorption der 1.Oberschwingungsbande nimmt dagegen möglicherweise ab – Oswald (25) beobachtet für die Gesamtheit der Banden in Abbildung 9 einen etwa gleich großen Wert wie für die OH-Oberschwingungsbande des monomeren CH_3OH alleine. Weiterhin hat man bei veränderten Absolutwerten für p_{10} und p_{20} auch damit zu rechnen, daß vielleicht doch die letzte der auf Seite 57 diskutierten Vorzeichenmöglichkeiten für p_{10} und p_{20} die richtige ist.

Obwohl also der numerische Wert aus (XIII, 4) unsicher ist, ist die Berechnung der Konstanten A aus den experimentellen Werten des monomeren CH_3OH nicht ohne Nutzen, weil diese Rechnung zeigt, daß die Konstante A tatsächlich in der Größenordnung lie-

gen kann, wie sie von den experimentellen Ergebnissen gefordert wird. Es wird, wie gesagt, der Wert für A aus (XIII,4) dadurch gestützt, daß er im folgenden die Meßergebnisse mit charakteristischen Ausnahmen gut wiedergibt. Die allgemeinen Ueberlegungen der Abschnitte X bis XIII, insbesondere die Gleichungen (XII,6,7) und (XIII,2,3) werden von der geschilderten Unsicherheit des A-Wertes natürlich nicht berührt; unsicher sind alleine die numerischen Werte für p_{10} , p_{20} (mit ihren Vorzeichen) und für L. In den Abschnitten XVI und XIX wird gezeigt, daß das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit, die Gitterstruktur der Solvatassoziate, von dieser Unsicherheit nicht berührt wird.

5.) Aus der Literatur sind elektrostatische Theorien für Wellenzahlverschiebungen, die mit den hier betrachteten verwandt sind, bekannt (29,30). Diesen Arbeiten liegen Punktladungsmodelle zu Grunde, bei denen man eine Punktladung annimmt, die mit dem Wasserstoffatom fest verbunden gedacht wird und die bei der OH-Schwingung mitschwingt. Experimentell bestimmen die Autoren diese Punktladung in der Weise, daß sie das Dipolmoment der OH-Bindung zerlegen in das Produkt aus der Bindungslänge r_0 und der gesuchten Punktladung q_0 . In der einen Arbeit (30) wird nur das in der Schwingungskordinate X quadratische Glied berücksichtigt, in der anderen Arbeit nur das lineare Glied (29). Der Verfasser hat in Anlehnung an die Coggeshallsche Arbeit (29) in seiner Diplomarbeit (9) die Gleichung (XIII,2) hergeleitet mit einer anderen Interpretation für die Konstante A und hat diese Konstante den Meßwerten angepaßt.

Der Verfasser kann dem Weg, der in den genannten Arbeiten eingeschlagen wird, hier nicht folgen, da die Bindungsverhältnisse, wie oben dargelegt wurde, doch etwas komplexer sind: Erstens ist der Einfluß des quadratischen Gliedes der Störungsenergie etwa genau so groß wie der Einfluß des linearen Gliedes (S.57). Zweitens kommt es, wie oben gezeigt wurde, auf das statische Dipolmoment $p_0 = r_0 \cdot q_0$ gar nicht an, vielmehr kommt es auf dessen Ableitungen $\alpha = \frac{dp}{dX}$ und $\beta = \frac{d^2p}{dX^2}$ an; daß die Größen p_0 , α und β prinzipiell voneinander verschieden sind, sieht man leicht an Hand der Abbildung 24 auf der folgenden Seite ein, wo schematisch das Dipolmoment in Abhängigkeit von der Bindungslänge aufgetragen ist (nach 19). Im Punkt P der Abbildung 24 ist p_0 und damit auch

q_0 durchaus von null verschieden , wohingegen $\alpha = \frac{dp}{dX}$ in diesem Punkt P gleich null ist. Dieser prinzipielle Unterschied zwischen den Punktladungsmodellen und den Ueberlegungen dieser Arbeit rechtfertigt vielleicht die Ausführlichkeit in den vorangegangenen Abschnitten, in denen der Ansatz (X,18) der potentiellen Energie des Wasserstoffatoms und die physikalische Interpretation der Konstanten α und β hergeleitet wurde.

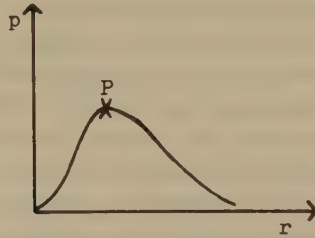
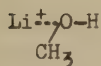


Abb.24

XIV Der Abstand der Ionen von der OH-Gruppe des Methanols

Es fehlen in (XIII,2) noch die Werte für R. Naheliegender wäre, die entsprechenden Werte aus den mit Methanol solvatisierten kristallinen Alkali- und Erdalkalihalogenuiden, wie sie z.B. in der Zusammensetzung $\text{NaJ} \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ existieren, zu verwenden. Die kristallographischen Daten dieser Verbindungen sind nicht bekannt und wären auch nur schwer zu gewinnen, weil diese Verbindungen durchweg sehr instabil sind. Es wurden daher die Werte aus den entsprechenden Hydraten verwandt, d.h. es wurde die Struktur



durch die Struktur



ersetzt. Dabei macht man sicher einen Fehler; da es im folgenden vor allem auf die Wellenzahldifferenzen zwischen den verschiedenen hoch konzentrierten Lösungen ankommt, wird dieses Verfahren vernünftig sein. Es wurden die bei Wyckoff (39) angegebenen Werte für den Abstand eines Ions vom Sauerstoffatom zusammengestellt und die verschiedenen experimentellen Werte gemittelt:

Tabelle 6

	Abstand Kation-Sauerstoff
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,95 Å
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,06
$\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,15
Mittelwert	2,05
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,38
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,42
"	2,44
$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,36
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,33
"	2,38
$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,46
Mittelwert	2,40

Tabelle 6 Fortsetzung von Seite 61

	Abstand Kation-Sauerstoff
$\text{MnCa}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,36 Å
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,71
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,62
$\text{SrOH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,60
Mittelwert	2,64

$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,60
$\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,79
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,78
$\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,73
"	2,65
Mittelwert	2,71

	Abstand Anion-Sauerstoff
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,06 Å
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,19
"	3,22
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,10
"	3,17
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,21
Mittelwert	3,19

Daraus mit Hilfe der klassischen Ionenradien berechnet:

Abstand Bromion-Sauerstoff	3,34 Å
Abstand Jodion-Sauerstoff	3,57 Å

Man kann die Richtigkeit der in Tabelle 6 angegebenen Mittelwerte prüfen, indem man ihre Differenzen bildet und diese Differenzen vergleicht mit den Differenzen der klassischen von Goldschmidt bzw. Pauling ermittelten Ionenradien. Die drei ersten Spalten der umseitigen Tabelle 7 geben diesen Vergleich:

Tabelle 7

- Δ_1 = Differenz der Mittelwerte aus Tabelle 6
 Δ_2 = Differenz der Goldschmidtschen Ionenradien (41)
 Δ_3 = Differenz der Paulingschen Ionenradien (41)
 Δ_4 = Differenz der korrigierten Werte

	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
Na - Li	0,35 Å	0,20 Å	0,35 Å	0,35 Å
Ca - Na	-0,04	0,08	0,03	0,04
Sr - Ca	0,28	0,21	0,14	0,20
Ba - Sr	0,07	0,16	0,22	0,16
Ba - Ca	0,35	0,37	0,36	0,36

Es ergeben sich zwischen den einzelnen Spalten der Tabelle 7 Unterschiede, und es wurden die Mittelwerte aus Tabelle 6 in der Weise korrigiert, daß ihre Differenzen jeweils derjenigen Differenz der klassischen Ionenradien, der sie am nächsten kommen, angeglichen wurde; die letzte Spalte zusammen mit den drei ersten Spalten in Tabelle 7 veranschaulicht dieses Verfahren. In der folgenden Tabelle 8 sind die Mittelwerte M und die korrigierten Werte K zusammengestellt.

Tabelle 8

	M	K	$R = K + 0,84 \text{ Å}$
Li	2,05 Å	2,05 Å	2,89 Å
Na	2,40	2,40	3,24
Ca	2,36	2,44	3,28
Sr	2,64	2,64	3,48
Ba	2,71	2,80	3,64
			$R = M - 0,84 \text{ Å}$
Cl	3,19		2,35
Br	3,34		2,50
J	3,57		2,73

Die beschriebene Korrektur ist sicher nicht ganz willkürfrei. Es erscheint dem Verfasser jedoch sinnvoller, diese Korrektur anzubringen, als mit Ionenabständen zu rechnen, deren Differenzen ganz offensichtlich nicht stimmen, zumal es im folgenden gerade auf diese Differenzen sehr wesentlich ankommt. Im übrigen ist diese Korrektur auch dadurch gerechtfertigt, daß die Einzelwerte in Tabelle 6 streuen. In Abschnitt XIX wird die Frage behandelt, inwieweit die Unsicherheit der R-Werte die Schlußfolgerungen beeinflußt, die im folgenden aus den Meßergebnissen für die Struktur der untersuchten Lösungen gezogen werden. Wie in Abschnitt X Seite 48 erläutert wurde, beziehen sich die R-Werte auf den Abstand der Ionen von dem Ursprung des Koordinatensystems (u,v,w), der von dem Sauerstoffatom um den Betrag $\frac{7}{8}r_0 = 0,84 \text{ \AA}$ entfernt ist. Man hat also (vgl. Abb.19) zu den Werten der 2.Spalte in Tabelle 8 im Falle der Kationen noch $0,84 \text{ \AA}$ hinzuzuzählen, im Falle der Anionen von den Werten der 1.Spalte den gleichen Wert abzuziehen und erhält daraus in der 3.Spalte der Tabelle 8 die Werte für R (vgl. auch Abb.22).

Es wurde bisher immer angenommen, daß die Ionen in der Struktur der Abbildung 19 auf der Verbindungsgeraden Sauerstoffatom-Wasserstoffatom, wie in Abbildung 19 eingezeichnet, liegen. Im Falle der Kationen, der für das folgende besonders wichtig ist, wird die Abweichung von dieser gestreckten Lage in Abbildung 25 durch den Winkel δ bzw. α beschrieben.

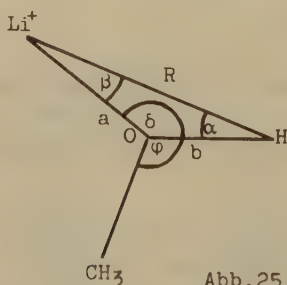


Abb.25

Man hätte dann in (X,18) bzw. (XIII,2) für das bei der OH-Schwingung wirksame elektrische Feld statt $\frac{1}{R^2}$ den Ausdruck

$$(XIV,1) \quad F = \frac{\cos \alpha}{R^2} \quad \text{einzusetzen.}$$

Aus Abbildung 25 erhält man:

$$(XIV, 2) \quad F = \frac{\cos \alpha}{R^2} = \frac{\left(1 - \frac{a^2 \sin^2 \delta}{a^2 + b^2 - 2ab \cos \delta}\right)^{1/2}}{a^2 + b^2 - 2ab \cos \delta}$$

Die folgende Tabelle 9 gibt die Abhängigkeit des F von δ für den Fall des Li^+ mit $a = 2 \text{ \AA}$ und $b = 0,84 \text{ \AA}$:

Tabelle 9

δ	F
180°	0,1240 $\text{\AA}^{-2}$
170	0,1238
160	0,1233
150	0,1224
140	0,1208
130	0,1182

Wenn man für den Winkel ϕ der Abbildung 25 in Analogie zum Wasser 110° annimmt, dann entspricht der Winkelhalbierenden von ϕ ein $\delta = 125^\circ$; das Bindungsmoment der OH-Gruppe des CH_3OH beträgt etwa 1,5 D, das der CO-Bindung etwa 1,0 D, so daß man ein δ zwischen 180° und 130° annehmen darf. In diesem Bereich verändert sich das F nach Ausweis der Tabelle 9 nur um 5%, so daß man Abweichungen von $\delta = 180^\circ$ vernachlässigen kann. (Die Bindungsmomente sind entnommen aus (61).)

XV Der Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen

Mit den R-Werten aus dem vorhergehenden Abschnitt und mit den Gleichungen (XIII,2,3,4) kann man nun für jedes Ion die Wellenzahlverschiebung ($v_a - v_g$) berechnen (v_a = Wellenzahl unter dem Einfluß des benachbarten Ions, $v_g = 3682 \text{ cm}^{-1}$ = Wellenzahl des gasförmigen CH_3OH):

Tabelle 10

$(v_a - v_g)$		$(v_a - v_g)$	
Li	-127 cm^{-1}	Ba	-160 cm^{-1}
Na	-101	Cl	-192
Ca	-198	Br	-170
Sr	-175	J	-143

Durch Addition des Kationen- und Anionenanteils erhält man daraus die Wellenzahlverschiebung gegenüber dem gasförmigen CH_3OH für

die Struktur $\text{Li}^+ \cdot \text{OH} \cdot \text{J}^-$ in Tabelle 11:



Tabelle 11

Th = $(v_a - v_g)$ aus den Werten der Tabelle 10 berechnet

Ex = $(v_a - v_g)$ aus den v_{os} -Werten der Tabelle 3 auf Seite 40 mit $v_g = 3682 \text{ cm}^{-1}$ berechnet: $v_a - v_g = v_{\text{os}} - v_g$

	Th	Ex	Th - Ex
LiCl	-319 cm^{-1}	-363 cm^{-1}	+44 cm^{-1}
LiBr	-297	-338	+41
LiJ	-270	-299	+29
NaJ	-244	-266	+22
SrCl ₂	-367	-353	-14
SrBr ₂	-345	-341	-4
SrJ ₂	-318	-315	-3
CaJ ₂	-341	-342	+1
BaJ ₂	-303	-299	-4

Wie man der Tabelle 11 entnimmt, betragen die Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten 12% oder weniger.

In der folgenden Tabelle 12 werden die experimentellen und theoretischen Wellenzahldifferenzen zwischen den verschiedenen hoch konzentrierten Lösungen unter sich verglichen:

Tabelle 12

Th = ($v_{a1} - v_{a2}$) aus den Werten der Tabelle 10 berechnet

Ex = ($v_{os1} - v_{os2}$) aus Tabelle 3 auf Seite 39

	Th	Ex	Th - Ex
NaJ-LiJ	26 cm ⁻¹	33 cm ⁻¹	-7 cm ⁻¹
BaJ ₂ -CaJ ₂	38	43	-5
BaJ ₂ -SrJ ₂	15	16	-1
SrJ ₂ -CaJ ₂	23	27	-4
NaJ-CaJ ₂	97	76	+21
NaJ-SrJ ₂	74	49	+25
NaJ-BaJ ₂	59	33	+26
LiJ-CaJ ₂	71	43	+28
LiJ-SrJ ₂	48	16	+32
LiJ-BaJ ₂	33	0	+33
LiCl-SrCl ₂	48	-10	+58
LiBr-SrBr ₂	48	3	+45
LiJ-LiCl	49	64	-15
SrJ ₂ -SrCl ₂	49	38	+11
LiJ-LiBr	27	39	-12
SrJ ₂ -SrBr ₂	27	26	+1
LiBr-LiCl	22	25	-3
SrBr ₂ -SrCl ₂	22	12	+10

Wie man der Tabelle 12 entnimmt, besteht bei den Wellenzahldifferenzen der Alkalijodidlösungen unter sich (NaJ-LiJ) und der Erdalkalijodidlösungen unter sich gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; die theoretischen Differenzwerte zwischen den Alkalihalogenidlösungen einerseits und den entsprechenden Erdalkalihalogenidlösungen mit gleichem Anion andererseits sind dagegen grob falsch (in Tabelle 12 eingerahmt); die theoretischen Differenzwerte für die Lösungen mit gleichem Kation (in den sechs letzten Zeilen der Tabelle 12) sind mäßig falsch.

Die experimentellen Ergebnisse bei den CaCl_2 - und CaBr_2 - Lösungen können, wie auf Seite 33 begründet wurde, hier nicht herangezogen werden.

Im ganzen gesehen lassen es die in den Tabellen 11 und 12 zusammengefaßten Ergebnisse lohnenswert erscheinen, den hier eingeschlagenen Weg weiterzuverfolgen. Um die in Tabelle 12 eingerahmten Divergenzen zwischen Theorie und Experiment zu klären, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Entweder ist die Theorie für die Struktur der Abbildung 19 noch nicht vollständig – dieser Fall wird im folgenden Abschnitt ausgeschlossen – oder aber die Struktur der Abbildung 19 ist ergänzungsbedürftig, so daß man auf diesem Weg zu weiteren Aussagen über die Struktur dieser Lösungen kommt (vgl. die folgenden Abschnitte).

Hier soll zunächst noch eine Rechnung nachgeholt werden, deren Ergebnisse in Tabelle 4 auf Seite 41 benutzt wurden: Für den Fall, daß die Ionen der OH-Gruppe des Methanols nicht direkt benachbart sind, hätte man zu den R-Werten der Tabelle 8 noch etwa $2\text{ \AA}$ oder mehr hinzuzuzählen; das führt auf die folgenden Ionenabstände:

Li: $4,89\text{ \AA}$ Na: $5,24\text{ \AA}$ Ca: $5,28\text{ \AA}$ Ba: $5,64\text{ \AA}$

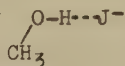
Mit diesen R-Werten und den Gleichungen (XIII,2,4) rechnet man dann die theoretischen Werte der Tabelle 4 aus.

XVI Die Gitterstruktur der Solvate

In diesem Abschnitt soll die Frage behandelt werden, wie die in Tabelle 12 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu erklären sind.

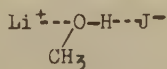
Man wird zunächst daran denken, daß die Theorie für die Struktur der Abbildung 19 noch nicht vollständig ist; tatsächlich wurde ja beim Uebergang von (X,13) zu (X,18) ein Glied mit $\frac{1}{R^3}$ weggelassen. Es wurde weiterhin die Tatsache nicht berücksichtigt, daß das elektrische Feld der Ionen in der OH-Bindung des CH_3OH ein zusätzliches Dipolmoment induziert, das führt in (X,18) zu einem additiven Glied proportional $\frac{z^2}{R^4}$ (z = Wertigkeit des Ions, vgl. z.B. (1,S.88)). Um nun den Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, die durch das direkt benachbarte Anion entstehen (vgl. Seite 57 bis 59), und um die folgenden Ueberlegungen auf eine sichere Grundlage zu stellen, ist es zweckmäßig den Komplex der Abbildung

23, Seite 58



als gegebene Einheit voranzusetzen und den Einfluß der übrigen Ionen auf diesen Komplex zu studieren. Wie auf Seite 58 betont wurde, bleiben die allgemeinen Ueberlegungen der Abschnitte X bis XIII für diesen Komplex voll bestehen, einzig der numerische Wert aus (XIII,4) wird für diesen Komplex unsicher.

Man kann nun für das direkt benachbarte Kation der Abb.19



den Ansatz

$$(XVI,1) \quad v_a - v_k = \frac{zC_2}{R^2} + \frac{zC_3}{R^3} + \frac{z^2C_4}{R^4}$$

(v_k = Wellenzahl des Komplexes der Abbildung 23, z = Wertigkeit des Kations) machen, wo die in (X,18) vernachlässigten Glieder berücksichtigt sind. Die Konstanten C_2 , C_3 und C_4 sollen so bestimmt werden, daß die in Tabelle 12 eingerahmten Divergenzen zwischen Theorie und Experiment beseitigt werden. In verständ-

licher Bezeichnungsweise erhält man aus (XVI,1) und Tabelle 3 (S. 39):

$$(XVI,2) \quad \text{NaJ-LiJ:} \quad \Delta\nu_1 = 33 \text{ cm}^{-1} = a_{12}C_2 + a_{13}C_3 + a_{14}C_4$$

$$\text{BaJ}_2\text{-CaJ}_2: \quad \Delta\nu_2 = 43 \text{ cm}^{-1} = a_{22}C_2 + a_{23}C_3 + a_{24}C_4$$

$$\text{LiJ-BaJ}_2: \quad \Delta\nu_3 = 0 \text{ cm}^{-1} = a_{32}C_2 + a_{33}C_3 + a_{34}C_4$$

Die a_{ij} erhält man nach (XVI,1) aus den R-Werten des Abschnittes XIV, Tabelle 8; Die Beispiele in (XVI,2) sind aus Tabelle 3 so ausgewählt, daß die in Abschnitt XIV diskutierte Unsicherheit der R-Werte möglichst wenig kritisch ist, d.h. es wurden Kationen mit möglichst großen R-Unterschieden gewählt. Aus dem Gleichungssystem (XVI,2) errechnet man die C_j :

$$(XVI,3) \quad C_2 = +133 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^2 \qquad C_3 = -2800 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3$$

$$C_4 = -492 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^4$$

Man erhält für das Li-Ion mit diesen C_j -Werten und $R_{\text{Li}} = 2,89 \text{ \AA}$ (Tabelle 8) nach (XVI,1):

$$(XVI,4) \quad \frac{C_2}{R_{\text{Li}}^2} = 16 \text{ cm}^{-1} \qquad \frac{C_3}{R_{\text{Li}}^3} = -116 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{C_4}{R_{\text{Li}}^4} = -7 \text{ cm}^{-1}$$

Dieses Ergebnis ist nun in keiner Weise verträglich mit den allgemeinen Ueberlegungen des Abschnittes X, wo auf den Seiten 48 und 49 abgeschätzt wurde, daß der Summand $\frac{C_3}{R^3}$ nur etwa 8% des Summanden $\frac{C_2}{R^2}$ ausmachen darf, während hier umgekehrt der Summand $\frac{C_2}{R^2}$ nur 14% des Summanden $\frac{C_3}{R^3}$ ausmacht.

Man kommt also mit der Struktur der Abbildung 19 zu keiner befriedigenden Beschreibung der Meßergebnisse. Man muß vielmehr auch die der OH-Gruppe nicht direkt benachbarten Kationen und Anionen mit berücksichtigen. Man wird zunächst daran denken, daß

diese Ionen statistisch kugelsymmetrisch um die OH-Gruppe verteilt sind. Tatsächlich ist das elektrische Feld einer solchen kugelsymmetrischen Verteilung im innern jedoch gleich null. Die nicht direkt benachbarten Ionen müssen also auf bestimmten Vorzugsrichtungen angeordnet sein, damit sie am Ort der OH-Gruppe ein elektrisches Feld erzeugen können; weiterhin hat man zu beachten, daß diese nicht direkt benachbarten Ionen ja ihrerseits solvatisiert sind und daß auf die CH_3OH -Moleküle in der ersten Solvathülle dieser Ionen ebenfalls ein Feld von nicht direkt benachbarten Ionen einwirken muß; diese beiden Gesichtspunkte führen dazu, daß die Ionen gitterförmig angeordnet sein müssen, denn nur dann hat jede OH-Gruppe tatsächlich eine identische nicht kugelsymmetrische Umgebung.

Der Gedanke, der dem vorangegangenen zu Grunde liegt, ist der folgende: Bei gleicher Anionenanzahl sind ja in den Alkalihalogenidlösungen doppelt so viele Kationen vorhanden wie in den Erdalkalihalogenidlösungen; auf Grund dieses Unterschiedes ist auch die oben angedeutete Gitterstruktur und damit das elektrische Feld der nicht direkt benachbarten Ionen bei den Alkalihalogenidlösungen einerseits und den Erdalkalihalogenidlösungen andererseits prinzipiell verschieden. Mit diesem Unterschied kann man, wie die folgenden Abschnitte zeigen, die in Tabelle 12 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in der Tat erklären. Diese Vorstellungen erklären auch, warum die Differenzwerte der Alkalihalogenidlösungen unter sich und der Erdalkalihalogenidlösungen unter sich durch Abb. 19 gut beschrieben werden: Es ändert sich in diesem Falle das elektrische Feld der nicht direkt benachbarten Ionen bei Variation des Kations in der gleichen Gruppe des periodischen Systems nur wenig, so daß der Fehler, der durch Vernachlässigung dieses Feldes entsteht, bei der Differenzbildung wieder herausfällt.

Es wurde bei der Rechnung der Gleichungen (XVI,1 bis 4) der der A-Wert aus (XIII,4) nicht benutzt. Man kann im folgenden auch davon ausgehen, daß der A-Wert bei den Alkalijodidlösungen oder den Erdalkalijodidlösungen den Meßwerten angepaßt wurde, so daß im folgenden die Unsicherheit des A-Wertes aus (XIII,4) keine Rolle spielt (vgl. auch die Diskussion dieser Frage auf den Seiten 57 bis 59).

Zu einer Vorstellung von der Größe dieser gitterförmigen Ionen-assoziate gelangt man, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Zahl der im innern eingebauten CH_3OH -Moleküle groß sein muß gegen die Zahl der an der Oberfläche sitzenden Moleküle, denn anders würden die an der Oberfläche sitzenden Moleküle wesentlich zum Gesamtbild beitragen. Neben diesen gitterförmigen Solvatstrukturen hat man bei den hier betrachteten Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen in Methanol noch mit den Assoziatstrukturen zu rechnen, wie sie im reinen flüssigen Methanol vorliegen (vgl. dazu auch den Abschnitt VIII).

XVII Das kubische Modell

Die Frage, welcher Gittertyp bei den gitterförmigen Solvatstrukturen realisiert ist, läßt sich im Prinzip leicht beantworten: Es ist naheliegend, daß in den Lösungen derselbe Gittertyp vorliegt wie in den festen kristallinen mit Methanol solvatisierten Alkali- und Erdalkalihalogeniden, wie sie z.B. in der Zusammensetzung $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ bekannt sind (42). Die kristallographischen Daten dieser Verbindungen sind nicht bekannt und sind sicher auch nicht leicht zu gewinnen, weil diese Verbindungen sehr instabil sind. Man wird jedoch annehmen dürfen, daß hier ähnliche Gittertypen realisiert sind, wie sie bei den analogen hydratisierten Alkali- und Erdalkalihalogeniden etwa der Zusammensetzung $\text{NaJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bekannt sind. Dieser Gedanke soll im folgenden Abschnitt XVIII durchgeführt werden.

In diesem Abschnitt soll zunächst das in der Abbildung 26 wiedergegebene kubische Modell, das zwar aus verschiedenen Gründen unrealistisch, aber mathematisch durchsichtiger ist, der Rechnung zu Grunde gelegt werden, und es soll gezeigt werden, daß eine derartige Gitterstruktur die in Tabelle 12 auf Seite 67 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment im Prinzip erklären kann. Bei diesem Modell ist jedes Kation von acht Anionen und jedes Anion im Falle der Alkalihalogenide von acht Kationen, im Falle der Erdalkalihalogenide von vier Kationen umgeben. Es fällt also im Falle der Erdalkalihalogenide im Vergleich zu den Alkalihalogeniden jedes zweite Kation aus. Zwischen einem Anion und einem Kation, die benachbart sind, sitzt jeweils

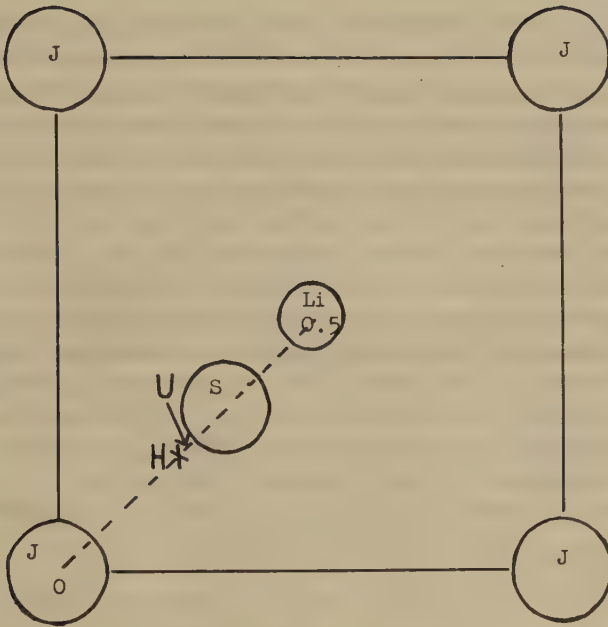


Abb.26: Kubisches Modell, Projektion auf eine Würfel-
fläche. S = Sauerstoffatom. Die Zahlen geben in Einheiten
der Gitterkonstante die Lagekoordinaten senkrecht zur
Zeichenebene. Bei den Erdalkalihalogeniden fehlt jedes
zweite Kation. (Vgl. auch die Erläuterungen im Text.)

die OH-Gruppe des Methanols, wie das in der Abbildung 26 der Uebersicht halber nur für ein CH_3OH -Molekül dargestellt ist; es ist also jedes Kation von acht CH_3OH -Molekülen und jedes Anion von acht bzw. vier CH_3OH -Molekülen umgeben. Die Gitterkonstante für dieses Modell wurde jeweils aus den Werten K bzw. M in Tabelle 8 auf Seite 63 gewonnen: Durch Addition des Abstandes Sauerstoff-Kation und des Abstandes Sauerstoff-Anion erhält man den Abstand Kation-Anion und durch Multiplikation mit $\frac{2}{3}$ die Gitterkonstante a . Als nächstes hat man die Koordinaten einer herausgegriffenen OH-Gruppe und die Koordinaten der umgebenden Ionen festzulegen. Das elektrische Feld ist zu bestimmen an dem Ursprung U des Koordinatensystems (u,v,w) in der Nähe des Wasserstoffatoms (vgl. Abschnitt X). Ein neues Koordinatensystem wird mit seinem Ursprung in das direkt benachbarte Anion gelegt. In diesem neuen Koordinatensystem ergeben sich folgende Koordinaten:

Für U: (Y,Y,Y) mit $Y = \frac{R_a}{3}$, wo für R_a die Anionenabstände in der letzten Spalte der Tabelle 8 einzusetzen sind.

Für die Anionen: (L·a, M·a, N·a) L,M,N = 0, ±1, ±2, ...

Für die Kationen: ((L+ $\frac{1}{2}$)·a, (M+ $\frac{1}{2}$)·a, (N+ $\frac{1}{2}$)·a)

Bei den Erdalkalikationen sind nur die Kombinationen (L,M,N) mit $L+M+N = 2T$, $T = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ zu berücksichtigen.

Anschließend hat man für jedes Ion im Punkte U die Komponente F des elektrischen Feldes in Richtung der OH-Schwingung (Raumdiagonale des Kubus) zu bestimmen; schließlich muß man über alle Ionen summieren:

$$\text{Anionensumme: } -a^2 \frac{F}{e} = \sum_{L,M,N} \frac{L+M+N-3b}{\sqrt{\{(L-b)^2 + (M-b)^2 + (N-b)^2\}^{3/2}}} \quad \text{mit } b = \frac{Y}{a}$$

$$\text{Kationensumme: } \frac{a^2}{4} \frac{F}{e} = \sum_{L,M,N} \frac{2 \cdot (L+M+N) + 3 - 6b}{\sqrt{\{(2L+1-2b)^2 + (2M+1-2b)^2 + (2N+1-2b)^2\}^{3/2}}}$$

Bei den Erdalkalien ist die Kationensumme mit der Nebenbedingung $L+M+N = 2T$ zu summieren (siehe oben).

Die Summen wurden mit der elektronischen Rechenmaschine Zuse Z23 des Instituts berechnet. Es erwies sich als ausreichend, die

Summation jeweils von -2 bis +2 zu erstrecken. In (XIII,2) ist nun $\frac{1}{R^2}$ durch $\frac{r}{e}$ (e = Elementarladung) zu ersetzen.

Tabelle 13 gibt die Ergebnisse dieser Rechnung für diejenigen Größen, bei denen der Einfluß des direkt benachbarten Anions nicht eingeht, weil das direkt benachbarte Anion bei diesen Differenzwerten jeweils den gleichen Abstand von der OH-Gruppe hat.

Tabelle 13

Th = Werte mit dem kubischen Modell berechnet unter Berücksichtigung aller Ionen mit Ausnahme des direkt benachbarten Anions
 Ex = ($v_{os1} - v_{os2}$) aus Tabelle 3 auf Seite 39

	Th	Ex	Th-Ex
NaJ-LiJ	30 cm ⁻¹	33 cm ⁻¹	-3 cm ⁻¹
BaJ ₂ -CaJ ₂	40	43	-3
BaJ ₂ -SrJ ₂	12	16	-4
SrJ ₂ -CaJ ₂	28	27	+1
NaJ-CaJ ₂	81	76	+5
NaJ-SrJ ₂	53	49	+4
NaJ-BaJ ₂	41	33	+8
LiJ-CaJ ₂	51	43	+8
LiJ-SrJ ₂	23	16	+7
LiJ-BaJ ₂	11	0	+11
LiCl-SrCl ₂	21	-10	+31
LiBr-SrBr ₂	25	3	+22

Es sind die in Tabelle 12 Seite 67 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment im Falle der Jodidlösungen in Tabelle 13 auf ein Maß reduziert, das sich zwanglos aus den Unsicherheiten, die in der Rechnung stecken, erklären lassen; einzig die Differenzen LiCl-SrCl₂ und LiBr-SrBr₂ fallen noch aus diesem Rahmen, immerhin wird auch in diesen beiden Fällen, wie der Vergleich der Tabellen 12 und 13 zeigt, der Fehler erheblich reduziert - wie eingangs dieses Abschnittes betont wurde, stellt das kubische Modell ohnehin nicht den tatsächlichen Gittertypus dar. Im ganzen leistet das Modell, was es soll: Es gibt auch für

die Differenzen zwischen den Alkalijodidlösungen einerseits und den Erdalkalijodidlösungen andererseits vernünftige Resultate.

Die folgende Tabelle 14 gibt den Vergleich zwischen Theorie und Experiment für diejenigen Größen, in die auch der Einfluß des direkt benachbarten Anions eingeht. Der Einfluß des direkt benachbarten Anions wird hier rein elektrostatisch unter zusätzlicher Benutzung der Gleichungen (X,2,3) behandelt, was, wie im Abschnitt XIII, Seite 57 bis 59 dargelegt wurde, nicht unbedenklich ist.

Tabelle 14

Th = ($\nu_a - \nu_g$) bzw. ($\nu_{a1} - \nu_{a2}$), ν_a = Wellenzahl unter dem Einfluß benachbarter Ionen, $\nu_g = 3682 \text{ cm}^{-1}$ = Wellenzahl des gasförmigen CH_3OH . Th berechnet mit dem kubischen Modell
 Ex = $\nu_g - \nu_{os}$ bzw. ($\nu_{os1} - \nu_{os2}$) aus Tabelle 3 Seite 39 und 40

	Th	Ex	Th-Ex
LiCl	-352 cm^{-1}	-363 cm^{-1}	+11 cm^{-1}
LiBr	-328	-338	+10
LiJ	-299	-299	0
NaJ	-269	-266	-3
SrCl ₂	-373	-353	-20
SrBr ₂	-353	-341	-12
SrJ ₂	-322	-315	-7
CaJ ₂	-350	-342	-8
BaJ ₂	-310	-299	-11
LiJ-LiCl	53	64	-11
SrJ ₂ -SrCl ₂	51	38	+13
LiJ-LiBr	29	39	-10
SrJ ₂ -SrBr ₂	31	26	+ 5
LiBr-LiCl	24	25	- 1
SrBr ₂ -SrCl ₂	20	12	+ 8

Bei den Absolutwerten in Tabelle 14 liegen die Abweichungen bei 5% und weniger. Bei den sechs letzten Zeilen - es handelt sich dabei um Differenzwerte - beträgt der Fehler mit einer Ausnahme 25% oder weniger.

XVIII Das hexagonale Gitter

Die kristallographischen Daten der mit Methanol solvatisierten kristallinen Alkali- und Erdalkalihalogenide sind, wie gesagt, nicht bekannt, und man muß die Rechnung für die analogen mit Wasser solvatisierten Verbindungen durchführen, indem man die OH-Gruppe dorthin setzt, wo sie beim Wasser sitzt. Diese Rechnung soll hier für die LiJ-Lösung und die BaJ₂-Lösung durchgeführt werden. Turner und Bisset (42,43) beschreiben die Verbindungen LiCl·3CH₃OH, LiBr·3CH₃OH, LiJ·3CH₃OH und NaJ·3CH₃OH. Die zum LiJ·3CH₃OH analoge Verbindung LiJ·3H₂O kristallisiert in einem Gitter, das dem hexagonalen System angehört (39). Abbildung 27 gibt eine Projektion auf eine Ebene senkrecht zur c-Achse (nach 39); die Koordinaten der Ionen und Wassermoleküle haben im hexagonalen System folgende Werte (entnommen aus 39):

Li-Ionen: (0,0,0.25) bzw. (0,0,0.75)

J-Ionen: ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$) bzw. ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$)

H₂O (Sauerstoff): (u, $\bar{u}$, v); (u, 2u, v); (2 $\bar{u}$, $\bar{u}$, v); ($\bar{u}$, u, v + $\frac{1}{2}$);

($\bar{u}$, 2 $\bar{u}$, v + $\frac{1}{2}$); (2u, u, v + $\frac{1}{2}$); mit u = $\frac{1}{6}$ v = $\frac{1}{2}$

Festes mit Methanol solvatisiertes BaJ₂ ist aus der Literatur nicht bekannt. Es wird das mit Wasser solvatisierte Analogon BaJ·6H₂O der Rechnung zu Grunde gelegt; BaJ₂·3H₂O ist nicht bekannt; die Annahme, daß die Solvate der BaJ₂-Lösung in Methanol die Zusammensetzung BaJ₂·6CH₃OH haben, wird zusätzlich durch die in den Abbildungen 6 und 7 auf Seite 20 und 21 wiedergegebenen Meßergebnisse gestützt: Die Konzentration, bei der die BaJ₂-Kurve in den näherungsweise horizontalen Verlauf einbiegt, ist nur etwa halb so groß wie die entsprechende Konzentration beim LiJ; das bedeutet aber, daß die BaJ₂-Solvate doppelt so viel CH₃OH einbauen müssen, damit die Solvatstrukturbande der BaJ₂-Solvate schon bei einer gegenüber dem LiJ um die Hälfte kleineren Konzentration die spektrale Lage der Gesamtbande allein festlegen kann (vgl. die Erklärung für den horizontalen Verlauf in Abschnitt VIII auf Seite 33). BaJ₂·6H₂O kristallisiert ebenfalls in einem Gitter, das dem hexagonalen System angehört und von dem Abbildung 28 eine Projektion auf die Ebene senkrecht zur c-Achse gibt (nach 39). Die Koordinaten der Ionen und Wassermoleküle

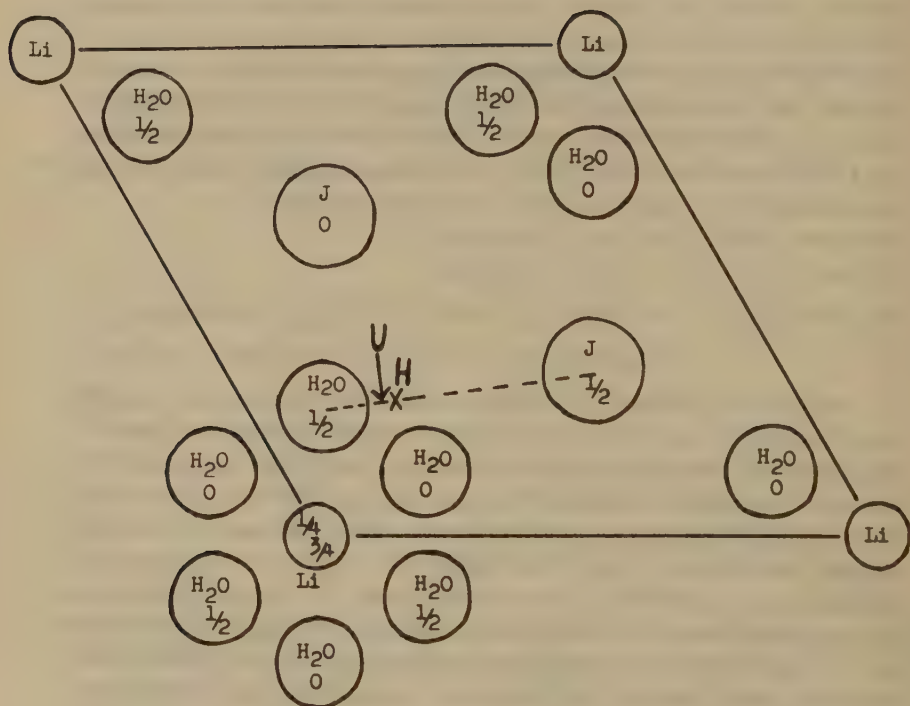


Abb.27: Das hexagonale Gitter von $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Projektion auf eine Ebene senkrecht zur C-Achse.

Gitterkonstanten: $A = 7,45 \text{ \AA}$, $C = 5,45 \text{ \AA}$.

Die Zahlen geben mit C als Einheit die Koordinaten in C-Richtung.

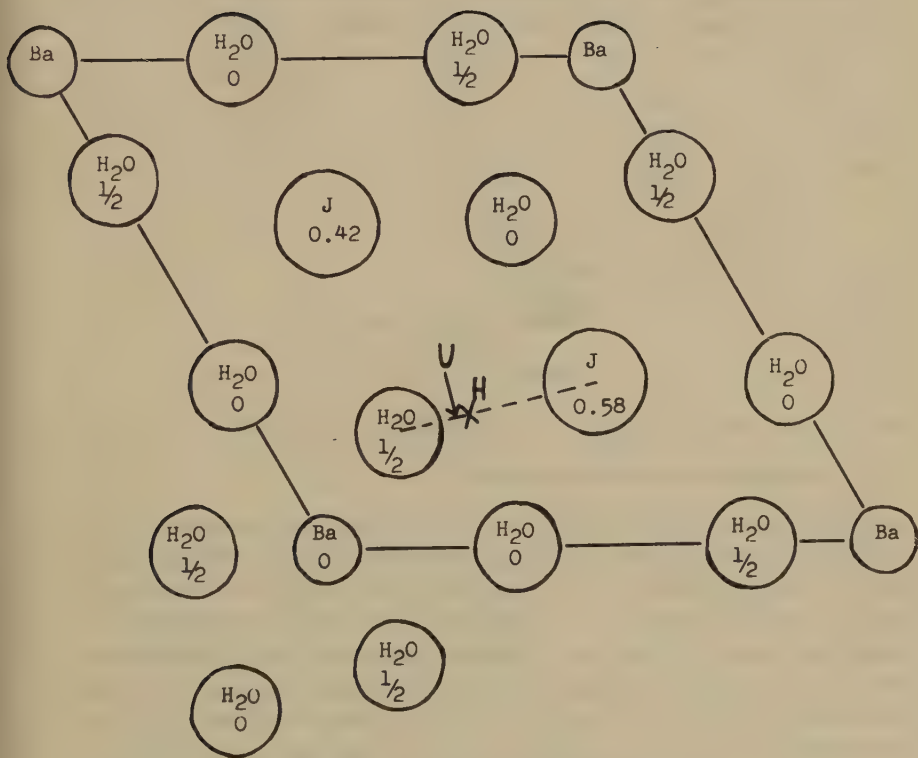


Abb.28: Das hexagonale Gitter von $\text{BaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Projektion auf eine Ebene senkrecht zur C-Achse.

Gitterkonstanten: $A = 8,90 \text{ \AA}$, $C = 4,60 \text{ \AA}$.

Die Zahlen geben mit C als Einheit die Koordinaten in C-Richtung.

haben im hexagonalen System folgende Werte (entnommen aus 39):

Ba-Ionen: $(0,0,0)$

J-Ionen: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$ bzw. $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u})$ mit $u = 0,42$

H₂O (Sauerstoff): $(w, 0, 0)$; $(0, w, 0)$; $(\bar{w}, \bar{w}, 0)$ mit $w = 0,33$
 $(v, 0, \frac{1}{2})$; $(0, v, \frac{1}{2})$; $(\bar{v}, \bar{v}, \frac{1}{2})$ mit $v = -0,24$

Zunächst hat man die Koordinaten (a, b, c) im hexagonalen System zu transformieren auf ein normiertes Orthogonalsystem (x, y, z) , das man zweckmäßig so legt, wie es Abbildung 29 angibt:

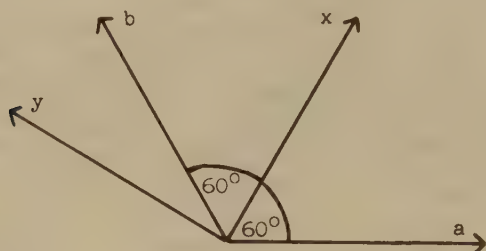


Abb. 29

Man erhält dann: (XVIII, 1) $x = \frac{a+b}{2} A$, $y = \frac{b-a}{2} A$, $z = c C$

A, C = hexagonale Gitterkonstanten

Die Rechnung läuft dann genau so, wie sie im vorhergehenden Abschnitt für das kubische Modell beschrieben wurde: Das elektrische Feld ist zu bestimmen an dem Ursprung U des Koordinatensystems (u, v, w) , das im Abschnitt X in der Nähe des Wasserstoffatoms eingeführt wurde und auf der Verbindungsgeraden Sauerstoffatom-Wasserstoffatom-Jodion liegt mit einem Abstand $\frac{7}{8} r_0 = 0,84 \text{ \AA}$ vom Sauerstoffatom (vgl. Abschnitt X). Die Koordinaten von U im Koordinatensystem (x, y, z) seien (H_1, H_2, H_3) , die des Sauerstoffatoms (W_1, W_2, W_3) ; (E_1, E_2, E_3) seien die Komponenten des Einheitsvektors der Richtung Sauerstoffatom-Wasserstoffatom; es gilt:

$$H_i = W_i + K E_i, \text{ wo } K = \frac{7}{8} r_0 = 0,84 \text{ \AA} \text{ ist.}$$

Es wird nun für jedes Ion im Punkte U die Komponente des elektrischen Feldes in Richtung des Einheitsvektors (E_1, E_2, E_3) bestimmt und über alle Ionen summiert. Das führt auf die umseitig angegebene Summe, die für jedes repräsentative Ion der Elementar-

$$\sum_{L, N, N} \frac{T \cdot \left[E_1 \left(\frac{L+M+R}{2} A - H_1 \right) + E_2 (\sqrt{3} \frac{M-L+F}{2} A - H_2) + E_3 (NC+GC-H_3) \right.}{\left. \left(\frac{L+M+R}{2} A - H_1 \right)^2 + (\sqrt{3} \frac{M-L+F}{2} A - H_2)^2 + (NC+GC-H_3)^2 \right]^{3/2}}$$

zelle über die der OH-Gruppe benachbarten Elementarzellen zu erstrecken ist, d.h. es sind für das $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vier Summen auszurechnen (die Elementarzelle enthält vier Ionen), für das $\text{BaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ drei Summen. Die Summen wurden auch hier jeweils von L,M,N = -2 bis +2 mit der elektronischen Rechenmaschine Zuse Z 23 des Instituts berechnet. Die in der Summe auf Seite 81 noch nicht erklärten Größen haben folgende Bedeutung: $T=+1$ für die Jodionen, $T=-1$ für die Lithiumionen, $T=-2$ für die Bariumionen. R,F und G errechnen sich aus den Koordinaten (a,b,c) in der hexagonalen Elementarzelle wie folgt: $R=a+b$, $F=b-a$, $G=c$. Durch Addition der Teilsummen erhält man $\frac{F}{e}$, wo e die Elementarladung und F die Komponente des elektrischen Feldes in Richtung der OH-Schwingung ist. Schließlich hat man $\frac{F}{e}$ in (XIII,2) an Stelle von $\frac{1}{R^2}$ einzusetzen.

Wenn man das direkt benachbarte Anion, dessen Beitrag bei der Differenzbildung wieder herausfällt, bei der Rechnung nicht berücksichtigt, erhält man für die Wellenzahldifferenz zwischen der konzentrierten LiJ- bzw. BaJ_2 -Lösung 11 cm^{-1} gegenüber dem experimentellen Wert von 0 cm^{-1} . Auch das hexagonale Gitter reduziert also den eingerahmten Fehler in Tabelle 12 auf Seite 67 auf einen Wert, der aus der Unsicherheit der Rechnung zwanglos erklärt werden kann. Dieses Ergebnis bestätigt den auf Seite 71 ausgeführten Gedanken, daß die prinzipiellen Unterschiede in der Anordnung der Ionen zwischen dem Gitter der solvatisierten Alkalihalogenide einerseits und dem der solvatisierten Erdalkalihalogenide andererseits die in Tabelle 12 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erklären könnten. Den Abbildungen 27 und 28 entnimmt man übrigens unmittelbar, warum in den LiJ- und BaJ_2 -Lösungen die OH-Valenzschwingungsbande die gleiche spektrale Lage hat: Auf der c-Achse sind auf ungefähr gleichem Streckenabschnitt in Abbildung 27 doppelt so viele Lithiumionen angeordnet wie in Abbildung 28 Bariumionen. Eine derartige Anordnung ist nur in einer gitterförmigen Umgebung verständlich.

(Wenn man in die Rechnung mit dem hexagonalen Gitter das direkt benachbarte Anion mit einbezieht, dann stimmen Theorie und Experiment ausgesprochen schlecht überein: Theoretische Wellenzahldifferenz 43 cm^{-1} gegen experimentell 0 cm^{-1} . Das liegt daran, daß der Abstand des direkt benachbarten Anions vom Wasserstoffatom in dem Falle des $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $2,93 \text{ \AA}$, im Falle des $\text{BaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dagegen nur $2,64 \text{ \AA}$ beträgt. Fehler in den Strukturdaten bzw. Strukturunter-

Schiede zwischen den mit Wasser und den entsprechenden mit Methanol solvatisierten Verbindungen wirken sich natürlich bei den direkt benachbarten Ionen besonders stark auf das Ergebnis aus. Im übrigen sollte ja in diesem Abschnitt der Einfluß der nicht direkt benachbarten Ionen studiert werden, so daß es gerechtfertigt erscheint, das direkt benachbarte Anion bei der Rechnung nicht zu berücksichtigen. Daß das direkt benachbarte Anion in den verschiedenen Solvaten wesentlich verschiedene Abstände von der OH-Gruppe hat, kann natürlich auch beim Methanol vorkommen, das ist aber eigentlich nur bei einer gitterförmigen Anordnung der Ionen verständlich.)

XIX Nachträge, Diskussion

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, legen die Meßergebnisse die Existenz gitterförmiger Ionenassoziate nahe, die im Falle der Perchloratlösungen vorwiegend nicht solvatisiert, im Falle der Halogenidlösungen dagegen mit Methanolmolekülen solvatisiert sind. Im Falle der Perchloratlösungen wurde dieses Ergebnis auf ziemlich direktem Wege aus den Meßergebnissen hergeleitet; im Falle der Halogenidlösungen dagegen waren diese solvatisierten Gitterstrukturen das Ergebnis längerer Rechnungen, die notwendig nur mit einer Reihe von Näherungen durchgeführt werden konnten. Es wurden diese Näherungen zwar begründet und teilweise auch die entstehenden Unsicherheiten abgeschätzt, man wird aber doch fragen müssen, inwieweit diese Näherungen das Ergebnis, d.h. die Existenz gitterförmiger Solvatstrukturen unsicher werden lassen.

Zunächst wurde angenommen, daß die Frequenzlage der Solvatstruktur näherungsweise identisch ist mit der Frequenzlage der Gesamtbande; diese Näherung wurde zwar in Abschnitt VIII ausführlich begründet, man kommt aber im Falle der LiBr- und SrBr₂-Lösungen auch ohne diese Näherung aus, weil sich hier nämlich die Lage der OH-Valenzschwingungsbande beim Lösen der Salze praktisch nicht ändert (vgl. Abb.6 und 7), so daß die Wellenzahl der Solvatstruktur mit der Wellenzahl des reinen Methanols identisch sein muß. Man wird sich dann bei der Argumentation auf diese beiden Lösungen beschränken, deren Wellenzahldifferenz ja die in Tabelle 12, Seite 67 eingerahmte charakteristische Abweichung zwischen Theorie und Experiment zeigt.

Implizit steckt in allen Ueberlegungen dieser Arbeit die Voraussetzung, daß es sinnvoll ist, in der Lösung "Solvatstrukturen" abzugrenzen. Tatsächlich kann man jedoch, wie in Abschnitt X, Seite 44 betont wurde, die OH-Schwingung isoliert behandeln, so daß diese Voraussetzung im Rahmen dieser Arbeit nur bedeutet, daß es sinnvoll ist, zwischen CH₃OH-Molekülen zu unterscheiden, deren OH-Gruppe den Ionen direkt benachbart ist, und solchen, bei denen das nicht der Fall ist. Die detaillierte Struktur dieser Ionenumgebung wird ja dann erst aus den experimentellen und theoretischen Ergebnissen hergeleitet. Eine isolierte Behandlung der

OH-Oszillatoren scheint dem Verfasser vor allem im Falle der Solvatstrukturen gerechtfertigt, wo zwischen den einzelnen OH-Oszillatoren Ionen eingelagert sind (Abb. 19, 26, 27 und 28). Im Falle der Assoziatstrukturen des reinen Methanols, die ja in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden, ist diese Näherung schon sehr viel kritischer, weil hier die OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.

Daß in der Solvatstruktur der Abbildung 19 die OH-Gruppe auf beiden Seiten von einem Kation bzw. Anion umgeben ist, wurde in Abschnitt IX begründet; zum gleichen Ergebnis kommt auch F.S. Larkin (20) auf Grund von Elektronenspektren des Methanols.

Der Einfluß des direkt benachbarten Anions auf die Frequenzlage der OH-Gruppe konnte nicht zuverlässig berechnet werden. Wie man diese Schwierigkeit umgeht, wurde in Abschnitt XIII, Seite 57 bis 59 gezeigt. Unsicher wird dadurch nur der numerische Wert in (XIII, 4). Es spricht einiges dafür, daß im Falle des Assoziates der Abbildung 23, Seite 58 die Konstante A aus (XIII, 2) noch etwas größer ist als der Wert aus (XIII, 4) - die integrale Absorption der OH-Valenzgrundschwingung wächst bei Bildung einer H-Brückenbindung (15, 28). Tatsächlich muß man für die Herleitung der Gitterstruktur nur wissen, daß die Konstante A aus (XIII, 2) nicht erheblich kleiner ist als der Wert aus (XIII, 4) (vgl. dazu auch die Diskussion weiter unten).

Die Gitterstruktur wurde aus den in Tabelle 12, Seite 67 eingerahmten Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten für die Struktur der Abbildung 19 erschlossen. Andere Möglichkeiten, diese Abweichungen zu erklären, wurden in Abschnitt XVI, Seite 69 und in Abschnitt XIV, Seite 64 und 65 ausgeschlossen. Eine weitere Möglichkeit besteht auch darin, daß neben der in Abschnitt X vorausgesetzten elektrovalenten Bindung des Kations an das Assoziat der Abbildung 23 noch andere Bindungsstrukturen wesentlich beitragen; es scheint dem Verfasser jedoch die Annahme vernünftig, daß derartige Korrekturen für das Lithiumion und das Strontiumion in der gleichen Größenordnung liegen und bei der Differenzbildung, auf die es hier wesentlich ankommt, wieder herausfallen. Zudem würde man einen derartigen Effekt, da er ja auf den Unterschieden in der Elektronenhülle der Kationen basieren würde, dann auch bei den Differenzwerten der Alkalijodidlösungen unter sich bzw. der Erdalkalijodidlösungen

unter sich erwarten. Immerhin muß aber festgehalten werden, daß die in Abschnitt X verwandte Valenzstrukturmethode in sich schon eine gewisse Unsicherheit enthält.

Man hat schließlich zu prüfen, ob die in Tabelle 12 eingerahmten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auch deutlich außerhalb der Unsicherheit der R-Werte und des Wertes für A liegt, die man in (XIII,2) verwendet. Für den A-Wert aus (XIII,4) schätzt der Verfasser eine Unsicherheit zwischen 10 und 20%; es wird dieser Wert aus (XIII,4), wie gesagt, dadurch gestützt, daß er in Tabelle 11 und vor allem in den vier ersten Zeilen der Tabelle 12 zutreffende Ergebnisse gibt; falls A um mehr als 20% unter dem Wert aus (XIII,4) liegen würde, dann wären die experimentellen Ergebnisse auch grob qualitativ unverständlich. Die gleiche Unsicherheit von 10 bis 20% gilt nach (XIII,2) dann auch für die theoretischen Werte der Tabelle 12, und es ist der in dieser Tabelle eingerahmte Effekt insbesondere in den Fällen, wo die experimentellen Wellenzahldifferenzen von null nur wenig verschieden sind ($\text{LiJ}-\text{BaJ}_2$, $\text{LiBr}-\text{SrBr}_2$), einwandfrei unabhängig von der Unsicherheit des A-Wertes.

Es bleibt noch die Unsicherheit der R-Werte aus Tabelle 8, Seite 63 zu diskutieren. Nach Tabelle 3, Seite 39 und 40 hat die OH-Valenzschwingungsbande in konzentrierten LiJ- und BaJ_2 -Lösungen bzw. in konzentrierten LiBr- und SrBr_2 -Lösungen die gleiche Frequenzlage. Nach (XIII,2) müßte also unter Zugrundelegung der Struktur aus Abbildung 19 gelten:

$$(XIX,1) \quad \frac{1}{R_{\text{Li}}^2} - \frac{2}{R_{\text{Sr}}^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{R_{\text{Li}}^2} - \frac{2}{R_{\text{Ba}}^2} = 0 \quad \text{oder}$$

$$(XIX,2) \quad \frac{R_{\text{Sr}} - R_{\text{Li}}}{R_{\text{Li}}} = \sqrt{2} - 1 = 0,4 \quad \text{bzw.} \quad \frac{R_{\text{Ba}} - R_{\text{Li}}}{R_{\text{Li}}} = 0,4$$

Tatsächlich erhält man aus Tabelle 8:

$$(XIX,3) \quad \frac{R_{\text{Sr}} - R_{\text{Li}}}{R_{\text{Li}}} = 0,2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{R_{\text{Ba}} - R_{\text{Li}}}{R_{\text{Li}}} = 0,25$$

Wenn man die Wellenzahldifferenz zwischen den Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen mit der Struktur aus Abbildung 19 erklären will, müßte also die Differenz zwischen dem R-Wert des Lithiums und den R-Werten der Erdalkalien etwa doppelt so groß sein,

als sie nach Tabelle 8 tatsächlich ist. Dieser Unterschied zwischen den Werten aus (XIX,2) und (XIX,3) liegt jedoch einwandfrei außerhalb des Unsicherheitsbereiches, den man für die R-Werte aus Tabelle 8, Seite 63 annehmen muß. Zusammenfassend kommt man also mit der Struktur der Abbildung 19 zu keiner befriedigenden Beschreibung der Meßergebnisse und muß, wie im zweiten Teil des Abschnittes XVI ausgeführt, die nicht direkt benachbarten Ionen mit berücksichtigen. Uebrigens wird die Gitterstruktur der solvatisierten Ionenassoziate ja auch durch die auf anderem Wege erhaltenen Ergebnisse bei den Perchloratlösungen (Abschnitt VII) nahegelegt.

Der Verfasser hat in Abschnitt XI für das gasförmige CH_3OH in (XI,1) den anharmonischen Oszillator der Rechnung zu Grunde gelegt. Andere Autoren (z.B. 19, 29) bevorzugen in Fällen, wo es auf die anharmonischen Anteile des Potentials ankommt, das Morse-Potential. Beide Potentialansätze liefern das gleiche Ergebnis, nämlich eine quadratische Abhängigkeit (XI,10) der Energieeigenwerte von der Quantenzahl n , so daß auf diese Weise eine Entscheidung zwischen den beiden Potentialansätzen nicht möglich ist; wesentlich ist, daß der Potentialansatz das tatsächliche Potential im Bereich der "Schwingungsamplitude" (XI,21) möglichst gut approximiert; über den genauen Potentialverlauf außerhalb dieses Bereiches kann das IR-Spektrum streng genommen ohnehin keine Aussage machen. Die Potenzreihenentwicklungen (XI,1) und (X,10) haben gegenüber der Rechnung mit dem Morse-Potential den Vorteil, daß sie nicht nur rechnerisch einfacher, sondern auch mathematisch durchsichtiger sind, so daß man den Fehler, der durch die Vernachlässigung höherer Glieder in (XI,1) und (X,10) entsteht, leicht abschätzen kann (vgl. Seite 52 unten und Seite 55 unten).

In der vorliegenden Arbeit werden Lösungen in Methanol untersucht, das größere Interesse verdienen natürlich die wäßrigen Lösungen. Eine Uebertragung der in dieser Arbeit verwandten Methoden auf wäßrige Lösungen ist jedoch mit zusätzlichen Schwierigkeiten verbunden: Beim flüssigen Wasser überlagern sich die beiden OH-Valenzschwingungsbanden zu einer einzigen Bande (17), so daß man den Einfluß der Ionen auf jede dieser beiden Banden getrennt nicht studieren kann. Weiterhin kann man beim Wasser die Kopplung der beiden OH-Oszillatoren nicht vernachlässigen, so daß man hier ein Dreimassenmodell zu Grunde legen muß, während man

bei der OH-Schwingung des Methanols ja mit einem Zweimassenmodell auskommt. Beim Dreimassenmodell gestaltet sich insbesondere die Behandlung der anharmonischen Anteile des Potentials, die ja in der vorliegenden Arbeit eine wesentliche Rolle spielen (vgl. Seite 57 unter 2.)), sehr viel schwieriger.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Ionenassoziate eine Gitterstruktur hergeleitet, das schließt natürlich auch Gitterstörungen ein, die man z.B. für eine Erklärung der relativ großen Halbwertsbreite der Solvatstrukturbande in Abbildung 15 heranziehen kann.

Einerseits hat sich der Verfasser bemüht, die aus den experimentellen Ergebnissen hergeleitete Gitterstruktur der Ionenassoziate möglichst eingehend zu begründen; andererseits ist es ein allgemeiner, charakteristischer Zug der ultrarotspektroskopischen Methode, daß man zumal in derart komplizierten Fällen nie ganz ausschließen kann, daß neben der erarbeiteten Deutung eines IR-Spektrums auch noch andere Deutungsmöglichkeiten existieren. Angesichts der Schwierigkeiten, denen man sich gegenüber sieht, wenn man über die Nahordnung in konzentrierten Elektrolytlösungen etwas erfahren will, scheint dem Verfasser jedoch der in dieser Arbeit eingeschlagene Weg gerechtfertigt.

XX Ergebnisse anderer Autoren

J.Beck (33) erhält bei Debye-Scherrer-Aufnahmen an hoch konzentrierten wäßrigen Lösungen von LiBr, LiCl und RbBr die gleichen Intensitätsmaxima wie bei den festen kristallinen Verbindungen LiBr·H₂O, LiCl·H₂O und RbBr. Er deutet seine Ergebnisse so, daß bei hohen Salzkonzentrationen die Ionen ihr Gitter aufbauen und einen Teil des Wassers mit einbauen. G.W.Stewart (60) erhält bei Debye-Scherrer-Aufnahmen an konzentrierten Lösungen von LiCl in Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol die gleichen Maxima wie bei den entsprechenden festen Alkoholaten und deutet dieses Ergebnis so, daß es sich hier um Lösungen der Alkoholate in den Alkoholen handelt. Die beiden Autoren erhalten also bei den von ihnen untersuchten Lösungen die gleiche Struktur, die der Verfasser aus seinen Ultrarotmessungen für hoch konzentrierte Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide und der Alkali- und Erdalkalipchlorate in Methanol erschlossen hat. Im übrigen ergänzen sich die beiden Methoden - Röntgen-Strukturanalyse und ultrarotspektroskopische Methode - im Detail in recht nützlicher Weise; so ergab sich z.B. in den vorangegangenen Abschnitten mit Hilfe der ultrarotspektroskopischen Methode, daß zumindest in den hoch konzentrierten Lösungen tatsächlich der ganz überwiegende Teil der Ionen in derartige Gitterstrukturen eingebaut ist (Vgl. insbesondere die Abschnitte VII und VIII). W.Kangro (45) diskutiert im Rahmen thermodynamischer Untersuchungen kurz die Möglichkeit, daß in konzentrierten wäßrigen Lösungen Assoziate in der Zusammensetzung der festen Hydrate vorliegen könnten. Er erhält bei LiCl und KOH für das an den Elektrolyten " gebundene" Wasser nahezu ganzzahlige Molzahlverhältnisse, hält dieses Resultat jedoch für zufällig.

Bei konzentrierten Elektrolytlösungen gilt für die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration ein Kubikwurzelgesetz. Verschiedene Autoren (2, Seite 225 und 226; 31; 32) leiten dieses Kubikwurzelgesetz aus einer gitterförmigen Anordnung der Ionen her, bei der die Gitterkonstante (mittlerer Abstand der Ionen) mit wachsender Konzentration kontinuierlich abnimmt. Diese Gittermodelle unterscheiden sich also wesentlich

von der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Gitterstruktur, bei der ja die Gitterkonstanten Konzentrationsunabhängig gleich den Konstanten der entsprechenden festen kristallinen Salze sind und bei der nebeneinander die gitterförmigen Ionenassoziate und die Methanolassoziate des reinen flüssigen Methanols vorliegen. Im übrigen würden die in den genannten Arbeiten verwandten Gittermodelle zu keiner befriedigenden Erklärung der hier beschriebenen Ultrarotmessungen führen, weil die nicht direkt benachbarten Ionen zu weit entfernt wären, um den in den vorangegangenen Abschnitten geforderten Effekt zu liefern. Zudem bleiben im Rahmen solcher Konzentrationsabhängiger Gittermodelle die Ergebnisse bei den Perchloratlösungen (unsolvatisierte Gitter), wie sie in Abschnitt VII dargestellt sind, unverständlich.

Nur einige neuere Arbeiten (47,48,49) beschäftigen sich mit Ultrarotmessungen an verdünnten Lösungen von Methanol und Elektrolyten in Azetonitril bzw. Benzol. Ueber die Struktur von konzentrierten Elektrolytlösungen in reinem Methanol können solche Messungen direkt natürlich keine Auskunft geben; sie können jedoch zur Beantwortung der Frage, welche Art von Bindung zwischen den Ionen und Methanolkümmen vorliegt, beitragen. So nimmt I.S. Perelopus (47) an, daß bei der Bindung des direkt benachbarten Ions an die OH-Gruppe kovalente Bindungsanteile wesentlich sind.

Eine Reihe von Autoren (5,6,7,46,50 bis 59) haben das IR-Spektrum von Elektrolytlösungen in Wasser vor allem im nahen Ultrarot studiert - Lösungen mit sehr kleinen Durchlässigkeitswerten und außerdem beträchtlichen auch im Spektralbereich der Grundschnwingungen. Als repräsentativ für diese Gruppe von Arbeiten können vielleicht die Untersuchungen von R.Suhrmann u. F.Breyer (5) und F.Breyer (6,7,56,57) gelten. Suhrmann und Breyer deuten ihre Meßergebnisse durch Überlagerung eines Depolymerisationseffektes und eines Hydratationseffektes: Beim Depolymerisationseffekt werden die in flüssigen Wasser noch vorhandenen Eisaggregate unter dem Einfluß der Ionen abgebaut, womit die Autoren die Verschiebung nach höheren Wellenzahlen erklären; beim Hydratationseffekt lagern sich die H₂O-Moleküle an die Ionen an, womit die Autoren eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen erklären; je nachdem welcher Effekt überwiegt, ergibt sich eine Wellenzahlerhöhung oder Erniedrigung. Suhrmann und Breyer geben für die Wellenzahlverschiebung unter dem Einfluß des Hydratationseffektes die Beziehung

$$h \cdot \Delta\nu = \frac{n}{R} A + B \quad \text{an,}$$

wobei der erste Summand den Einfluß der Kationen, der zweite Summand den der Anionen beschreibt (n = Wertigkeit, R = Radius des Kations). Demgegenüber hat der Verfasser in den Abschnitten X bis XIII mit Gleichung (XIII,2) für $\Delta\nu$ ein $\frac{1}{R^2}$ -Gesetz hergeleitet; dabei ist zu beachten, daß Suhrmann und Breyer für R die Goldschmidtschen Ionenradien verwenden, während der Verfasser für R die Abstände der Ionen von der OH-Gruppe einsetzt. E.Ganz (6,7, 56,57) hat das ultrarote Absorptionsspektrum des Wassers in Abhängigkeit von gelösten Elektrolyten untersucht. Er vergleicht seine Ergebnisse mit der Temperaturabhängigkeit der vermessenen Banden und deutet seine Ergebnisse im Sinne einer durch die gelösten Ionen bewirkten Strukturverfestigung bzw. Strukturauflockerung, je nachdem ob die Banden nach niedrigeren oder höheren Wellenzahlen verschoben werden. Ganz (6) findet bei einer Bande des Wassers im nahen Ultrarot, daß die spektrale Lage dieser Bande im Bereich hoher Konzentrationen konzentrationsunabhängig ist, ähnlich wie das in den Abbildungen 6 und 7 der vorliegenden Arbeit der Fall ist.

R.D.Waldron (50) untersucht das Absorptionsspektrum von Elektrolytlösungen in Mischungen von H_2O und D_2O und vermeidet dadurch beim HDO die Schwierigkeit, die durch Ueberlagerung der beiden OH-Valenzgrundschwingungsbanden beim reinen H_2O entsteht. Aus der Frequenzlage der Grundschwingungsbanden und von Ober- und Kombinationsschwingungsbanden bestimmt er die Konstanten des Schwingungspotentials. Er findet bei einer Variation des Kations nur geringe, bei Variation des Anions deutliche Frequenzverschiebungen.

Aussagen über Ionenassoziate und deren Struktur finden sich in den zitierten ultrarotspektroskopischen Arbeiten nicht.

XXI Zusammenfassung

Es wird die spektrale Lage der OH-Valenzschwingungsbande des Methanols im Bereich zwischen 3000 und 4000 cm^{-1} studiert in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster Salze. Es wird eine elektrostatische Theorie für die Wellenzahlverschiebung der OH-Valenzschwingungsbande unter dem Einfluß benachbarter Ionen entwickelt. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse legen zumindest in den hoch konzentrierten Lösungen die Existenz gitterförmiger Ionenassoziate nahe, die im Falle der Perchloratlösungen vorwiegend nicht solvatisiert, im Falle der Halogenidlösungen dagegen überwiegend mit Methanolmolekülen solvatisiert sind. Für diese gitterförmigen Ionenassoziate nimmt der Verfasser im wesentlichen die Struktur der festen kristallinen Salze an, wie sie auch in solvatisierter Form z.B. in der Zusammensetzung $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ bekannt sind. Neben diesen Ionenassoziaten liegen in diesen Lösungen noch vor die Assoziatstrukturen des reinen Methanols und zusätzlich im Falle der Perchloratlösungen Methanolmoleküle mit "freier" OH-Gruppe.

Literaturverzeichnis

- (1) G.Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim 1962
- (2) R.A.Robinson u. R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, London 1959
- (3) W.J.Hamer, The Structure of Electrolytic Solutions,
New York, London 1959
- (4) J.O'M.Bockris u. B.E.Conway, Modern Aspects of Electrochemis-
try, London Bd.1 1954, Bd2 1959
- (5) R.Suhrmann u. F.Breyer, Z.physik.Ch. B 20,17 (1933)
- (6) E.Ganz, Z.physik.Ch. B 33,163 (1936)
- (7) E.Ganz, Z.physik.Ch. B 35,1 (1937)
- (8) H.Hartmann u. E.Müller, Z.Elektroch. 64,601 (1960)
- (9) E.Müller, Diplomarbeit, Frankfurt a.M. 1960
- (10) H.Hartmann u. E.Müller, Z.Naturf. 18a,1024 (1963)
- (11) W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
Darmstadt 1957
- (12) G.C.Mönch, Neues und Bewährtes aus der Hochvakuumtechnik,
Halle 1959, Seite 32
- (13) V.von Keussler, Spectrochimica Acta 6,185 (1954)
- (14) N.Bjerrum u. L.Zechmeister, Ber.dtsch.chem.Ges. 56,I,894
(1923)
- (15) U.Liddel u. E.D.Becker, Spectrochimica Acta 10,70 (1957)
- (16) C.M.Huggins u. G.C.Pimentel, J.Phys.Chem. 60,1615 (1956)
- (17) G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic
Molecules, New York 1951
- (18) G.C.Pimentel u. A.L.McClellan, The Hydrogen Bond,
San Francisco 1960
- (19) H.Kempton u. R.Mecke, Z.Naturf. 2a,549 (1947)
- (20) F.S.Larkin, Transact.Parad.Soc. 59,403 (1963)
- (21) M.Born u. R.Oppenheimer, Ann.Phys. 84,457 (1927)

- (22) H.Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954
- (23) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd.I, Spectra of Diatomic Molecules, New York 1957
- (24) D.I.Blochinzew, Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1957
- (25) F.Oswald, Dissertation, Freiburg i.Br. 1950
- (26) R.Mecke, Disk.Farad.Soc.9,161 1950
- (27) R.Mecke, A.Reuter u. R.Schupp,Z.Naturf. 4a,182 1949
- (28) H.Tsubomura, J.Chem.Phys. 24,927 (1956)
- (29) N.D.Coggeshall, J.Chem.Phys. 18,978 (1950)
- (30) E.Bauer u. M.Magat, J.Phys.Rad.(7),9,319 (1938)
- (31) Aufsätze von E.Glueckauf bzw. H.S.Frank und P.T.Thompson
in (3)
- (32) M.A.V.Devanathan, J.Sci.Ind.Research 20 B,256 (1961)
- (33) J.Beck, Phys.Z. 40,474 (1939)
- (34) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II,2a, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960, Seite 787
- (35) K.P.Mishchenko u. V.V.Sokolov, Chem.Abstr. 59,3359g (1963)
(Zh.Strukt.Khim. 4,184 (1963))
- (36) H.Ulich, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik
Bd.6,II,138 (1933)
- (37) H.Ulich, Transact.Farad.Soc. 23,388 (1927)
- (38) H.Hartley u. R.Raikes, Transact.Farad.Soc. 23,395 (1927)
- (39) R.W.G.Wyckoff, Crystal Structures, Bd.III, New York 1960
- (40) Siehe bei (26) oder L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, New York 1960, Seite 226
- (41) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 4.Teil
Berlin, Göttingen,Heidelberg 1955, Seite 522
- (42) W.E.Turner u. C.G.Bisset, J.Chem.Soc. 105,1783 (1914)
- (43) W.E.Turner u. C.G.Bisset, J.Chem.Soc. 103,1906 (1913)

- (44) K.Neumann, Grundriß der Gefriertrocknung , Göttingen 1955
- (45) W.Kangro, Z.physik.Chem.N.F.; 32,273 (1962)
- (46) W.Luck, Ber.Bunsenges.f.Phys.Ch. 66,766 (1962)
- (47) I.S.Perelygin, Optics and Spectroscopy 13,194 (1962)
- (48) J.Bufalini u. A.H.Stern, Science 130,1249 (1959)
- (49) J.Bufalini, Dissertation Fayetteville (Arkansas) 1962,
Dissertation-Abstr. 22,4194 (1962)
- (50) R.D.Waldron, J.Ch.Phys. 26,809 (1957)
- (51) E.J.Schaeffer, M.G.Paulus u. H.C.Jones Z.phys.Chem. 90,561
(1915)
- (52) E.K.Plyler u. E.S.Barr, J.Ch.Phys. 6,316 (1938)
- (53) U.Liddel , J.chim.phys. 45,82 (1948)
- (54) A.M.Buswell, R.C.Gore u. W.H.Rodebush, J.Phys.Chem.43,1181
(1939)
- (55) D.Williams u. D.W.Millett, Phys.Rev. 66,6 (1944)
- (56) E.Ganz, Ann.Phys. 28,445 (1937)
- (57) E.Ganz, Ann.Phys. 26,331 (1936)
- (58) F.Matossi u. H.Fesser, Z.Phys. 96,12 (1935)
- (59) Th.Ackermann, Z.physik.Chem.N.F., 27,253 (1961)
- (60) G.W.Stewart, J.Chem.Phys. 2,147 (1934)
- (61) J.W.Smith, Electric Dipole Moments, London 1955, S.92

Anhang: Ergänzung zu Abschnitt III

Auf eine Küvette im Vergleichsstrahlengang zur Kompensation der Reflexionsverluste wurde verzichtet, weil man auch mit einer Kompensationsküvette wegen ihrer kleinen Schichtdicke und wegen der damit verbundenen Interferenzeffekte keine genauen Werte für den Extinktionskoeffizienten erhält. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur die Wellenzahlen maximaler Absorption verwertet. Daß das überlagerte Remiszenzspektrum die spektrale Lage der in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegebenen Banden nicht beeinflusst, zeigt die Abschätzung auf Seite 13. Zum gleichen Ergebnis kommt man auch auf experimentellem Wege: Es ist die spektrale Lage der OH-Valenzschwingungsbande des reinen Methanols (Abb. 4) bei Variation der Schichtdicke zwischen 1,6 und 4 μ unabhängig von der Schichtdicke; dagegen sollte der Einfluß des Remiszenzspektrums, wenn ein solcher vorhanden wäre, mit abnehmender Schichtdicke relativ zunehmen, was bei Variation der Schichtdicke zu einer Veränderung der spektralen Lage führen müßte.

Lebenslauf

Als Sohn des Chemikers Dr. Ernst Müller und seiner Frau Anneliese Müller, geb. Schwarz bin ich am 19.4.1935 in Düsseldorf geboren. Nach dreijährigem Besuch der Grundschule in Hanau trat ich im Herbst 1944 in die Hohe Landesschule, ein staatliches Realgymnasium in Hanau, ein und legte dort am 15.3.1954 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1954 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main mit dem Studium von Physik, Mathematik und Chemie. Am 7.5.1957 bestand ich die Diplom-Vorprüfung für Physiker. Seit Herbst 1958 arbeite ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann und führte dort zunächst meine Diplomarbeit aus über das Thema "Absorptionsmessungen an unverdünntem Methanol und Lösungen der Alkalihalogenide in Methanol im Bereich der OH-Valenzschwingung". Am 6.2.1961 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Physiker. Seit Frühjahr 1961 bin ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

